Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

178. BAND, 1. HEFT

MIT 25 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 11. NOVEMBER 1960)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1960

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J.F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J.F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 178 **Inhaltsverzeichnis** Heft 1

Originalabhandlungen

Seite

Buss, H., H. W. Kohlschütter und S. Miedtank, Bestimmung kleiner Molybdängehalte in Wolfram und Wolframverbindungen. Mit 7 Textabbildungen 1

Issa, I. M., A. A. El-Aasser and M. M. El-Merzibani, Low Temperature Oxidation of Oxalic Acid with Potassium Permanganate 12

Hartkamp, H., Neue Reaktionen zum Nachweis und zur quantitativen photometrischen Bestimmung kleiner Nickelgehalte. Mit 7 Textabbildungen. 19

Blasius, E., und M. Fischer, Papierchromatographische und papierionophoretische Trennung der Elemente der Reduktionsgruppe. Mit 6 Textabbildungen 28

Wagner, F., Die maßanalytische Bestimmung hoher Siliciumgehalte in Legierungen 34

Korkisch, J., Methode zur Bestimmung von Titan in natürlichen Wässern. Mit 1 Textabbildung 39

Korkisch, J., Beiträge zur analytischen Chemie des Zirkoniums. VII. Komplexometrische Titration von Zirkonium und Hafnium unter Verwendung von Solochromschwarz 6 BN als Indicator 42

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

178. BAND

MIT 141 TEXTABBILDUNGEN, DAVON 1 FARBIGEN

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1960/61

Alle Rechte, einschließlich das der Übersetzung in fremde Sprachen und das der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung, vorbehalten. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Springer-Verlag OHG / Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Inhalt des 178. Bandes

Originalabhandlungen

Seite

Asmus, E., U. Hinz, K. Ohls und W. Richly, Eine neue Methode zur Ermittlung der Zusammensetzung schwacher Komplexe. Mit 11 Textabbildungen 114

Blasius, E., und M. Fischer, Papierchromatographische und papierionophoretische Trennung der Elemente der Reduktionsgruppe. Mit 6 Textabbildungen 28

Buss, H., H. W. Kohlschütter und S. Miedtank, Bestimmung kleiner Molybdängehalte in Wolfram und Wolframverbindungen. Mit 7 Textabbildungen 1

Daecke, H., und R. Kraul, Über einen neuen Nachweis von Chlorpikrin . . . 412

Diemair, W., J. Koch und D. Hess, Zur Bestimmung der gesamten und freien schwefligen Säure im Wein. Mit 4 Textabbildungen 321

Diemair, W., J. Koch und D. Hess, Die polarographische Bestimmung von l-Ascorbinsäure im Wein. Mit 1 Textabbildung 330

Ditz, J., Stilbazo als metallochromer Indicator. Vorläufige Mitteilung 274

Feigl, F., und D. Goldstein, Nachweise von o-Chinonen und Guanidincarbonat in der Tüpfelanalyse durch Pyrosynthese 265

Feigl, F., D. Goldstein and D. Haguenauer-Castro, Contributions to Organic Spot Test Analysis 419

Hartkamp, H., Neue Reaktionen zum Nachweis und zur quantitativen photometrischen Bestimmung kleiner Nickelgehalte. Mit 7 Textabbildungen . . 19

Heller, K., und U. Wagner, Bestimmung von Selen in Prednison und seinen Derivaten 428

Hunold, G. A., und W. Pietrulla, Zur Bestimmung geringer Ozonmengen in der Raumluft. Ergänzende Mitteilung 271

Issa, I. M., A. A. El-Aasser and M. M. El-Merzibani, Low Temperature Oxidation of Oxalic Acid with Potassium Permanganate 12

Janecke, H., und I. Maas-Goebels, Beobachtungen bei Vitaminbestimmungen. I. Mitteilung. Vitamin D. Mit 9 Textabbildungen 161

Jayme, G., G. Hahn und H. Knolle, Elektronenoptische Untersuchungen über Probleme der Chromatographie an Glasfaserpapier. Mit 5 Textabbildungen 194

Jayme, G., und H. Knolle, Zur quantitativen Auswertung von Papierchromatogrammen durch Direktphotometrie im UV-Licht. Bestimmung von Zuckern. Mit 12 Textabbildungen, davon 1 farbigen 84

Kainz, G., und H. Horwatitsch, Über die Desaktivierung von Oxydationsschichten in Sauerstoffatmosphäre. Mit 3 Textabbildungen 406

Khalifa, H., and S. W. Bishara, The Acid-Base Properties of Solochrome Violet R. S. Part I. With 7 Figures in the Text 184

Khalifa, H., and S. W. Bishara, Solochrome Violet R. S. as a New Colorimetric Reagent. Part II. Microdetermination of Vanadium. With 5 Figures in the Text 345

Khalifa. H.. and M. M. Khater, Back Titration with Mercuric Nitrate in Alkaline Medium. Estimation of Small Amounts of Chromium(III) and Analysis of its Binary Mixtures with some other Metals. With 1 Figure in the Text 260

Khalifa, H., and F. A. Osman, Back Titration with Mercuric Nitrate in Alkaline Medium. Analysis of Tertiary Mixtures of Mercury(II) with some other Metals. With 1 Figure in the Text 116

Korkisch, J., Methode zur Bestimmung von Titan in natürlichen Wässern. Mit 1 Textabbildung 39

Seite

Korkisch, J., Beiträge zur analytischen Chemie des Zirkoniums. VII. Komplexometrische Titration von Zirkonium und Hafnium unter Verwendung von Solochromschwarz 6 BN als Indicator 42
Majumdar, A. K., and J. G. Sen Gupta, Spectrophotometric Determination of Ruthenium. Anthranilic Acid as a Reagent. With 7 Figures in the Text . 401
Majumdar, A. K., and C. P. Savariar, Spectrophotometric Determination of Zirconium with 9-Methyl-2,3,7-trihydroxy-6-fluorone. With 4 Figures in the Text 352
Mikhail, S. Z., and J. J. Stewart, Trivalent Molybdenum as Volumetric Reducing Agent for Admixed Oxidizing Agents. With 10 Figures in the Text 335
Okáč, A., und M. Bartušek, Nickel- und Manganbestimmung mit Formaldoxim. Mit 1 Textabbildung 198
Rao, C. Bheemasankara, and V. Venkateswarlu, Analytical Application of Embelin. Part II. Estimation of Aluminium and Beryllium and their Separation 277
Rentsch, G., Die Analytik von Saatbeizmitteln auf Phenylquecksilberbrenzcatechinbasis. Mit 3 Textabbildungen 100
Sangal, S. P., and A. K. Dey, Complexometric Determination of Thorium using Sulphodichlorohydroxy Dimethyl Fuchson Dicarboxylic Acid (Trisodium Salt) as an Indicator 415
Schmidt, H., Eine spezifische colorimetrische Methode zur Bestimmung der Sorbinsäure. Mit 8 Textabbildungen 173
Singh, E. J., and A. K. Dey, Chromatographic Study of Anionic Complexes. Part. VI. Separation of some Ions in the Presence of Citrate, using Ethanol as Solvent 356
Szekeres, L., Eine Schnellmethode zur Bestimmung der Sulfid-, Polysulfid- und Thiosulfationen nebeneinander 81
Wagner, F., Die maßanalytische Bestimmung hoher Siliciumgehalte in Legierungen 34
Wiegel, E., und H. H. Kirchner, Zur infrarotspektroskopischen Erfassung kleiner Wassergehalte in aliphatischen Alkoholen und Ketonen. Mit 14 Textabbildungen 241

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Hochfrequenzluminescenzspektren (T. Given, R. J. Magee und C. L. Wilson) 46
Potentiostat für elektrogravimetrische Analyse (J. F. Herringshaw und P. F. Halfhide) 46
Rechteckwellenelektrolyse (W. M. Smit und M. D. Wijnen; M. D. Wijnen und W. M. Smit) 46
Trennung einiger Radionuklide durch „fokussierenden" Ionenaustausch (V. P. Švedov, Ten Ten und A. V. Stepanov) 47
Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse ohne chemische Operationen (V. P. Guinn und C. D. Wagner) 47
Radiochemische Abtrennung durch Amalgamaustausch (J. R. DeVoe, C. K. Kim und W. W. Meinke) 48
Polarographische Untersuchung der Kupfer- und Zinnsalze in flüssigem $NH_4J \cdot nNH_3$ (W. Hubicki und S. Jusiak; W. Hubicki und J. Matysik, W. Hubicki; W. Hubicki und Z. Zychiewicz; W. Hubicki und H. Groszek) 48
Chromatographische Analyse an neutralen und gepufferten Platten aus Kieselgel oder an imprägnierter sowie nicht imprägnierter Cellulose (K. Teichert, E. Mutschler und H. Rochelmeyer) 49

Seite

Reaktionskinetische Untersuchungen über die Fällung von Zink in saurer Lösung als Sulfid durch Thioacetamid (D. F. Bowersox, D. M. Smith und E. H. Swift) 49
Spektrophotometrische Bestimmung von Metallen mit Oxin und 8-Hydroxychinaldin (K. Motojima und H. Hashitani) 49
Realtive Stabilität von Komplexen des 8-Mercaptochinolins (Ju. A. Bankovskij, A. F. Ievinš und Z. E. Liepinja) 51
Rhodanid-Quecksilberkomplexe (C. J. Nyman und G. S. Alberts) 51
Variaminblausulfat (L. Erdey, E. B. Gere und E. Bányai) 51
Molybdänometrie (A. I. Busev und Li Gyn) 51
Mikroanalytischer Nachweis mechanochemischer Reaktionen (H. Ballczo und K. Peters; F. Feigl) 52
Mikrobestimmung von Stoffgemischen mit Hilfe der kritischen Mischungstemperatur (F. Gölles; R. Fischer und H. Auer) 52
Einfache Meßanordnung zur Absorptions-Spektralphotometrie von Proben geringer Transparenz (J. Braunbeck; R. Kaiser) 124
Gerät zum Verfolgen von Reaktionen in einem Infrarotspektrophotometer (J. W. Forbes und A. Telfer) 124
Gaschromatographie (P. Tóth, E. Kugler und E. Kováts; L. Sokol; B. Sen; A. G. Nerheim; J. Sládeček; J. Kallen und E. Heilbronner; D. J. Darling, F. D. Miller, R. C. Bartsch und F. M. Trent) 124
Papierchromatographie (D. Gunew; J. Skolik) 126
Störende Gasentwicklung an den Elektroden von Elektrophoreseapparaturen (R. Neihof und S. Schuldiner) 126
Potentiometrische Titrationen (H. L. Kies) 127
Xylenolorange (R. Přibil) 127
Reaktionen einiger Metalle mit Thioacetamid (E. H. Swift und F. C. Anson) 127
Analyse eines Dreikomponentengemisches (J. E. Hawkins und T. W. Vogh) 128
Beeinflussung viscosimetrischer Messungen durch die kinetische Energie (M. R. Cannon, R. E. Manning und J. D. Bell) 128
Mikrowaagen (E. Kissa) 128
Literatur (W. Rollwagen; H. Kienle; E. Bayer; H. Daecke; E. Lederer; H. P. Kaufmann) 280
Spektropolarimetrie (H. G. Leemann) 282
Gaschromatographie (N. Sasaki, K. Tominaga und M. Aoyagi; A. Weinstein; N. Brenner, E. Cieplinski, L. S. Ettre und V. J. Coates; L. S. Ettre und N. Brenner; H. Dreyer und D. Nehring) 282
Absorption von etwa 50 Elementen an einen Anionenaustauscher (J. P. Faris) 284
Methodische Fehler bei der Säure-Basen-Titration (E. Bishop) 284
Äquivalenzpunkt bei komplexometrischen Titrationen (J. Joussot-Dubien und G. Oster) 285
Trennung von trägerfreien Radioisotopen (G. Duyckaerts und R. Lejeune) 285
Automatische Analyse in der nuklearen Technik (P. Desneiges) 286
Analyse ternärer Lösungsmittelgemische (F. Oehme) 286
Verfahren zum Nachweis und Bestimmung sehr kleiner Wassermengen (M. J. Sivadjian) 287
p_H-Werte von Pufferlösungen (E. Bishop) 287
Verbesserung der Haltbarkeit von Aluminiumlösungen (A. G. Owen und W. J. Price) 227
Quecksilber(II)-chloridlösungen für die maßanalytische Bestimmung von Sulfid (G. Matsuyama) 288
Osmiumtetroxyd als Katalysator bei Oxydationsreaktionen in alkalischen Lösungen (F. Solymosi und I. Csik; F. Solymosi; F. Solymosi und A. Varga) 288
Darstellung von 2,3-Butandiamin-N,N,N′,N′-tetraessigsäure (R. Belcher, W. Hoyle und T. S. West) 288
Adsorptionsindicatoren (J. A. Bishop) 288
Murexid als Indicator (F. Sierra und C. Sánchez-Pedreno) 288
Polarimetrisches Zusatzgerät Modell D nach Keston zum Beckman-DU-Spektralphotometer (K. G. Poulsen; A. S. Keston und J. Lospalluto) 289

Seite

Verwendung des „Voludeprimators" zur Volumenmessung von Gasen (M. Sénès) . . . 289
Abtrennung von Lösungsmitteln (T. W. Steele). Mit 1 Textabbildung . . . 289
Literatur (U.S. Atomic Energy Commission; K. Thinius) . . . 431
Spektrophotometrische Analyse von binären Gemischen (D. Ciecierska-Stokłosa, K. Gorczyńska, J. Świętosławska und H. Waledziak) . . . 432
Einfluß von verschiedenen Faktoren auf die Länge der Farbzone eines Ions in der Adsorptionschromatographie an Aluminiumoxyd (A. Górski; W. Kemula und A. Górski) . . . 433
Gaschromatographie (J. A. Cooper, R. Canter, F. L. Estes und J. H. Gast; J. J. Duffield und L. B. Rogers; L. J. Schmauch und R. A. Dinerstein; U. Schwenk und H. Hachenberg) . . . 433
Elektrochemische Methoden in der Ultramikroanalyse (I. P. Alimarin und M. N. Petrikova) . . . 435
Automatische Hochwiderstands-Polarographie an vibrierenden Platinelektroden (V. M. Leont'ev und N. A. Fedotov) . . . 435
Oscillopolarographisches Schema mit amalgamierter Silberelektrode (E. M. Skobec und V. I. Šapoval) . . . 435
p_H-Messungen unterhalb des Gefrierpunktes (L. van den Berg) . . . 435
Radiometrische Titrationen mit dem Radioisotop ^{110}Ag (P. Bebeşel und I. Sîrbu) . . . 435
Thermochemische Titration in geschmolzenen Salzen (J. Jordan, J. Meier, E. J. Billingham jr. und J. Pendergrast; J. Jordan, J. Meier, E. J. Billingham jr. und J. Pendergrast) . . . 436
Systematische qualitative Analyse von Gemischen fester Substanzen (A. Łodzińska und M. Czakis; I. A. Koršunov und M. K. Čennikova; N. A. Tananajev) . . . 436
Bestimmung von kleinen Abweichungen in der stöchiometrischen Zusammensetzung von Einkristallen von Metalloxyden (H. B. Sachse) . . . 437
Peroxychromsäure als anorganischer Indicator in der Neutralisierungstitration (S. Kotkowski und A. Lassocińska) . . . 437
Verwendungsmöglichkeit mikrobiologischer Methoden in der analytischen Chemie (H. Klaushofer) . . . 438
Flammenspektrometer mit Spektrumregistrierung auf Papier (N. S. Poluektov, S. B. Popova und L. A. Ovčar) . . . 438
Apparatur zur Aufnahme von Pyrolysekurven organischer und anorganischer Verbindungen (R. N. Rogers, S. K. Yasuda und J. Zinn) . . . 438

II. Analyse anorganischer Stoffe

Trennung von Wasserstoff, Neon und Helium bei Normaltemperatur und −78° C an Calciumaluminiumsilicat (M. Krejčí und K. Tesařík) . . . 202
Colorimetrische Bestimmung von Kupfer (M. Mashima) . . . 202
Keimbildung und Fällung von Silberchlorid aus homogener Lösung (D. H. Klein und L. Gordon; D. H. Klein und L. Gordon; D. H. Klein, L. Gordon und T. W. Walnut) . . . 202
Extraktion von Silber- und Cadmiumdithizonat (G. K. Schweitzer und F. F. Dyer) . . . 203
Trennung kleiner Mengen Gold von Kupfer (S. Hirano, A. Mizuike und K. Yamada) . . . 203
Gravimetrische Bestimmung geringer Berylliummengen (E. S. Prževalsky und L. M. Moiseeva) . . . 203
Magnesiumabtrennung von Natrium und Kalium (A. H. A. Heyn und H. L. Finston) . . . 203
Komplexometrische Bestimmung von Barium und Sulfat (I. Drăgusin) . . . 204
Fällungschromatographische Bestimmung von Zink (I. N. Grigorenko, N. L. Olenovič und A. A. Morozov) . . . 204
Cadmium (I. Grecu; F. W. E. Strelow; F. W. E. Strelow) . . . 204

Seite

Bor (L. Danielsson; I. Muraki, K. Hiiro, H. Fukuda und E. Miyade; N. S. Poluektov, L. I. Kononenko und R. S. Lauer) 205
Aluminium (M. Mashima; E. Pungor und E. É. Zapp; É. Pungor und E. E. Zapp) 206
Papierchromatographische Trennung von Aluminium, Gallium, Indium und Thallium (R. J. Magee und I. A. P. Scott) 206
Bestimmung von Scandium neben Seltenen Erden und Thorium (I. P. Alimarin und Han-Si Shen) 207
Papierchromatographische Auftrennung von Gemischen aus Scandium, Yttrium, Actinium und den Lanthaniden (J. Danon und M. C. Levi) . . . 208
Trennung der leichten Seltenen Erden durch Ionenaustausch (P. R. Subbaraman, K. S. Rajan und J. Gupta) 208
Bestimmung von Beimengungen an Seltenen Erden in Samarium und Europium (V. L. Kustas und G. V. Lazebnaja) 208
Schnelle elektrolytische Abscheidung der Actiniden bei Tracerkonzentrationen (R. F. Mitchell) 208
Thorium (T. Takahashi und S. Miyake; M. Ishibashi und S. Higashi; G. Goldstein, O. Menis und D. L. Manning) 209
Uran (V. F. Eskevič und L. A. Komarova; V. G. Sočevanov, N. V. Šmakova und G. A. Volkova; A. I. Stabrovskij; D. I. Rjabčikov, P. N. Palei und Z. K. Michailova) 209
Vollständige Indiumtrennung aus zinnhaltigen Materialien (I. S. Levin, R. A. Polovinkina und O. M. Polunina) 211
Germanium (V. A. Nazarenko und N. V. Lebedeva; L. I. Kononenko und N. S. Poluektov; C. Bülow und W. Sicherer; V. A. Nazarenko, N. V. Lebedeva und R. V. Ravickaja; F. Nelson und K. A. Kraus) 211
Direkte komplexometrische Bestimmung von zweiwertigem Zinn (I. Dubský) 212
Blei (M. Hisada und K. Kashikawa; M. Vancea und M. Voluşniuc; M. Vancea und M. Voluşniuc) 213
Zirkonium (Suseela B. Sant und B. R. Sant; V. F. Lukjanov und E. M. Knjazeva) 213
Spektralphotometrische Bestimmung von Hafnium mit Xylenolorange (K. L. Cheng) 214
Argentometrische Bestimmung von Ammoniak, Ammoniumion und organisch gebundenem Stickstoff mit Variaminblau als Indicator (L. Erdey, K. Vigh und L. Pólos; L. Erdey, L. Pólos und Z. Gregorowicz) 215
Colorimetrische Bestimmung von Mono(Ortho)-phosphat neben kondensierten Phosphaten (K. K. Tewari und P. S. Krishnan; O. H. Lowry und J. A. Lopez; J. Berenblum und E. Chain) 216
Volumetrische Bestimmung von Arsenat (M. Vancea und M. Voluşniuc; M. Vancea und M. Voluşniuc) 216
Wismut (P. F. Lott und R. K. Vitek; M. Vancea und M. Voluşniuc; M. Vancea und M. Voluşniuc; E. C. Martin) 216
Trennung des Niobs oder Tantals von Zirkonium mit Salicylhydroxamsäure (A. K. Majumdar und A. K. Mukherjee; A. K. Majumdar und A. K. Mukherjee) 218
Absolutbestimmung von Schwefel-35 (W. F. Merritt und R. C. Hawkings; J. S. Merritt, J. G. V. Taylor, W. F. Merritt und P. J. Campion) . . . 218
Halbquantitative Bestimmung von Schwefelsäure (J. de Oliveira Meditsch) 219
Bestimmung von Dichromaten, Metaphosphaten und Metavanadaten (J. D. van Norman und R. A. Osteryoung) 219
Molybdate (M. Umeda) 219
Zuverlässiger automatischer Analysator für fluorhaltige Gasgemische (C. W. Weber) 220
Bestimmung von Chlorat und Perchlorat nebeneinander (A. de Sousa; H. Flaschka und F. Huditz; H. Flaschka) 220
Nachweis von Perjodat neben Jodat (A. Berka) 220
Eisen (K. L. Cheng; F. Vydra und R. Přibil) 221

Seite

Colorimetrische Bestimmungsmethoden für kleine Mengen von Nitroprussiat und Aquo- bzw. Ammonopentacyanoferrat(II) (B. Jaselskis und J. C. Ewdards) 221
Bestimmung von Eisen, Aluminium, Mangan, Calcium und Magnesium nebeneinander (S. Wakamatsu) 222
Bestimmung von Kobalt durch Oxydation mit Kaliumcyanomolybdat (B. Kratochvil und H. Diehl; H. H. Willard und R. C. Thielke) 222
Palladium (I. Dema und V. Voicu) 223
Literatur (G. Jander und H. Wendt) 290
Alkalien (H. Koch) 290
Bestimmung von Lithium, Natrium und Kalium (T. Nozaki und K. Manabe; I. Iwasaki, S. Utsumi und T. Ozawa) 291
Kalium (A. V. Pavlinova, M. V. Korotun und A. E. Procenko; M. Rösseler) 292
Kupferbestimmung mit Anthranilsäure (G. H. Aylward, J. L. Garnett, J. W. Hayes und S. W. Law; K. E. Wilzbach, L. Kaplan und W. G. Brown) 292
Colorimetrische Bestimmung von Silber (A. L. Geršuns und L. Z. Kalmykov) 292
Abtrennung der Erdalkalien und Magnesium von Aluminium in Gegenwart von Phosphat (F. Krleža, M. Savić und J. Kićanović; F. Krleža; F. Krleža, J. Kićanović und V. Marković; F. Lrleža) 293
Komplexometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium (L. A. Volf) 293
Scandium (B. S. Cyvina und O. V. Kon'kova; I. P. Alimarin und C. Jun-Sjan) 293
Abtrennung geringer Galliummengen von großen Mengen Zink (I. P. Alimarin, E. P. Cincevič und A. N. Gorochova; I. P. Alimarin, E. P. Cincevič und V. P. Burlaka) 294
Abtrennung des Galliums von anderen Metallen (V. I. Lysenko und E. V. Lisicyna) 295
Trennung von Indium und Gallium (A. I. Busev, T. N. Žolondkovskaja und Z. M. Kuznecova) 295
Trennung von Blei-212 vom Thorium, das im Gleichgewicht mit seinen Folgeprodukten steht (T. T. Gorsuch; T. T. Gorsuch) 295
Komplexe Bindung der NO-Gruppe (D. J. Morgan) 296
Fällung der Sulfide von Arsen, Quecksilber, Rhenium, Antimon und Molybdän (I. K. Taimni und S. N. Tandon; I. K. Taimni u. Mitarb.) 296
Visuelle Titration von Vanadium(II)-salzen mit Eisen(III)-ammoniumsulfat (M. Matrka und Z. Ságner) 296
Bestimmung von Niob in Gegenwart von Tantal (P. Senise und L. Sant' Agostino) 296
Abtrennung des Niobs und Tantals von Titan (V. T. Athavale, V. P. M. Menon und C. Venkateswarlu) 297
Nachweis für Peroxyde (N. Blumenkrantz) 297
Verbesserte Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Sulfat (P. G. Quartermain und A. G. Hill) 297
Trennung von Jodid (I. K. Taimni und M. Lal) 298
Komplexometrische Bestimmung von Mangan mit ÄDTA und Eriochromschwarz T (F. Bermejo-Martínez und M. Paz-Castro) 298
Spektralphotometrische Eisen(III)-bestimmung mit 2-Thenoyltrifluoroaceton (S. M. Khopkar und A. K. De; R. A. Bolomey und L. Wish) 298
Komplexometrische Bestimmung von Eisen(III) mit ÄGTA und Sulfosalicylsäure (F. Bermejo-Martínez und M. Paz-Castro) 298
Tüpfelnachweis für 1 μg Palladium (B. Sen; B. Sen) 298
Spektralphotometrische Bestimmung von Platin, Rhodium, Palladium, Iridium und Gold (F. Pantani und G. Piccardi) 299
Bestimmung von Bunt- und Platinmetallen nach vorangegangener Trennung von Tellur am Kationenaustauscher (N. P. Streol'nikova und G. G. Lyscova) 299
Deuterium (E. M. Arnett, M. Strem, N. Hepfinger, J. Lipowitz und D. McGuire; J. Graff und D. Rittenberg; C. A. Dubbs; N. Tamiya) 359

Seite

Nachweis von Natrium in Anwesenheit von Schwermetallen (S. Takamoto) 360
Trennung der Erdalkalimetalle und des Bleis (G. Eulitz; H. Knapstein). Mit 1 Textabbildung 360
Oxydimetrische Titration von Quecksilber(I) mit Cer(IV)-sulfat (W. H. McCurdy jr. und G. G. Guilbault) 360
Indirekte komplexometrische Aluminiumbestimmung (F. Nydahl; E. Wänninen und A. Ringbom) 361
Thorium (T. Kanno; H. Basińska und K. Przybyszewska; G. A. Segar; H. Basińska und K. Przybyszewska) 362
Trennung von Thorium oder Titan von einigen Elementen, die Thiosalze bilden (I. K. Taimni und S. N. Tandon; I. K. Taimni und Mitarb.) 362
Bestimmung des Anreicherungsgrades von ^{235}U (F. Bernhard, G. Blumentritt und J. Schintlmeister) 363
Zinn(II) (J. R. A. Anderson, J. L. Garnett und L. C. Lock; J. R. A. Anderson, B. Crawford und J. L. Garnett) 364
Bestimmung von Wismut in Gegenwart von Blei (P. F. S. Cartwright) 364
Bestimmung der Perchlorate (C. Bertoglio-Riolo und C. Occhipinti; A. Vernon-Harcourt) 365
Spektralphotometrische Bestimmung von Eisen (T. Yanagihara, N. Matano und A. Kawase) 365
Gegenseitige Beeinflussungen bei der Lösungsspektrographie der Elemente Fe, Ni, Cr und Ti (G. Baudin und G. Hénon; G. O. Langstroth und D. Andrychuk) 365
Maßanalytische Bestimmung von Kaliumhexacyanoferrat(II) (H. Basińska und K. Przybyszewska; G. A. Segar) 365
Nickel (T. R. Andrew und C. H. R. Guntry; G. P. Mitchell und G. Orme; E. K. Jaycox) 366
Spektralphotometrische Bestimmung von Rhodium (W. D. Jacobs) 367
Trennung von Rhodium und Iridium (G. G. Tertipis und F. E. Beamish) . . . 367
Spektralphotometrische Palladiumbestimmung (W. D. Jacobs) 367

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Literatur (A. I. Vogel) 52
Strömungsmesser für kleine Gasgeschwindigkeiten z. B. bei Verbrennungsapparaten der Mikroelementaranalyse (W. Simon und G. H. Lyssy) 53
Verbrennung von flüssigen Substanzen nach der Kolbenmethode von W. Schöniger (W. Schöniger; R. Bennewitz) 53
Verbesserungen bei der organischen Mikroelementaranalyse (H. Malissa) . . . 53
Mikroanalytische Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen (N. E. Gel'man, M. O. Koršun, Van Ven'-Jun' und N. A. Balašova) 54
Bau eines Ofens für die Elementaranalyse (E. Kimura) 128
Bestimmung von Deuterium in organischen Verbindungen (R. N. Jones und M. A. MacKenzie) 129
Radiometrische Analyse von tritium-markierten organischen Verbindungen durch Gaschromatographie (F. Cacace und Inam-Ul-Haq) 129
Photometrische Mikro-Stickstoffbestimmung in organischen Verbindungen (M. Kasagi und M. Ito) 129
Kohlendioxyd-Druckregulator für die Mikro-Dumas-Methode (C. Dipietro, W. A. Sassaman und C. Merritt jr.). Mit 1 Textabbildung 129
Mikroanalyse von organischen Verbindungen (E. Malý; E. Malý). Mit 1 Textabbildung 367
Bestimmung des Tritiumgehaltes organischer Verbindungen, besonders von Kohlenwasserstoffen (M. L. Whisman, B. H. Eccleston und F. E. Armstrong) 368
Nachweis für Kohlenstoff (T. Momose, Y. Ueda und Y. Mukai) 368

Seite

Bestimmung von Kohlenstoff in organischen Substanzen (R. S. Juvet und J. Chiu) 369
Wirksamkeit von Verbrennungskatalysatoren zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen (J. Horáček, J. Körbl und V. Pechanec; J. Horáček und J. Körbl; M. Večeřa, D. Šnobl und L. Synek) 369
Wägecapillare für flüchtige Substanzen zur C-, H- und N-Bestimmung (T. Mitsui und C. Furuki) 370
Stickstoff (M. Večeřa und L. Synek; F. R. Cropper, R. H. Reed und R. Rothwell; R. Belcher, M. K. Bhatty und T. S. West; J. Herzig und H. Meyer; F. Vieböck und C. Brecher; R. Belcher, M. K. Bhatty und T. S. West; K. Eckschlager; M. Večeřa und D. Šnobl) 370
Mikrobestimmung von Sauerstoff (J. Unterzaucher; S. Sakamoto, K. Tanikawa, K. Sakurai und K. Watanabe; S. Sakamoto, K. Tanikawa, K. Sakurai und K. Watanabe) 371
Mikrobestimmung von Fluor in organischen Verbindungen (A. Steyermark, R. R. Kaup, D. A. Petras und E. A. Bass; B. Senkowski, E. G. Wollish und E. G. E. Shafer; T. S. Ma und J. Gwirtsman) 371
Spektralphotometrische Bestimmung von Chlor in organischen Verbindungen (I. Lysyj; I. Lysyj und J. E. Zarembo) 372

2. Qualitative und quantitative Analyse

Mikrotitrationen von organischen Basen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln (M. Gutterson und T. S. Ma) 54
Bestimmung von Salzen organischer Säuren in Eisessig mit dem salzsauren Komplex von Chloraluminiumisopropylat oder mit Chloraluminiumisopropylat selbst (I. Simonyi und G. Tokár; G. Tokár und I. Simonyi) . . 54
Reagens zum Nachweis von Nitrosoverbindungen (V. Anger) 55
Quantitative Bestimmung von Formaldehyd neben Hexamethylentetramin (W. Diemair und A. Heiligenthal; F. Judd) 55
Neutralisationsäquivalente von Estern der 3,5-Dinitrobenzoesäure (W. T. Robinson jr., R. H. Cundiff, A. J. Sensabaugh und P. C. Markunas) 56
Verfahren zur Bestimmung der Ungesättigtheit von ungesättigten Polyestern (K. Maros-Gréger, I. Vancsó-Szmercsányi und E. Makay-Bódi; P. Fijolka, J. Lenz und F. Runge; E. Schulek und K. Burger; J. Elving und C. Titelbaum) 56
Infrarotspektroskopische Charakterisierung von Glyceriden (D. Chapman) . . 56
Spektrophotometrische Bestimmung von Phenol in Lösungen neben Tyrosin, Tryptophan, Histidin und Chymotrypsin (W. Lee und J. H. Turnbull) 56
Phenylendiamindihydrochloride (S. R. Cooper und O. F. Fowlkes) 57
Papierchromatographische Trennung von Tere- und Isophthalsäure (L. V. Golosova) 57
Exakte quantitative Bestimmung von Anthracen (E. Funakubo, Y. Matsumoto und I. Kawanishi; E. Funakubo, Y. Matsumoto und I. Kawanishi; I. Y. Postovski und V. I. Khmelevski; A. F. Titley, J. F. Grove und A. J. Allmand; W. Schmidt). Mit 1 Textabbildung 57
Lage der C-H-Valenzschwingungen in den IR-Spektren (S. E. Wiberley, S. C. Bunce und W. H. Bauer) 130
Pypierchromatographische Trennung langkettiger alipathischer Alkohole (H. P. Kaufmann und G. Kessen) 130
Isolierung und Identifizierung der bei der Autoxydativen von Ammoniumlinolat entstehenden Carbonylverbindungen (H. T. Badings; A. L. Tappel; H. van Duin) 131
Quantitative papierchromatographische Analyse der Fettsäuren mit Hilfe des direkten photometrischen Verfahrens (A. Seher; A. Seher) 132
Nachweis und quantitative Bestimmungen hochungesättigter Fettsäuren (T. Miyakawa; H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch; A. Seher; M. Tsujimoto) 132

Seite

Ausmessung von Radialpapierchromatogrammen ungesättigter Fettsäuren mit dem Mikrophotometer (H. Sulser; L. Rutter; M. L. Wolfrom und J. B. Miller) 133
Methylester von Fettsäuren C_8—C_{26} (J. C. Hawke, R. P. Hansen und F. B. Shorland) 133
Besondere Arbeitsweise für die Identifizierung von gaschromatographisch getrennten, ^{14}C-markierten Fettsäuremethylestern (A. Karmen und H. R. Tritsch) 133
Neues Verfahren zur Bestimmung von Harnstoff (J. Fuchs). Mit 1 Textabbildung. 133
Photometrische Bestimmung von Glyoxylsäure (M. Pesez und J. Bartos) . . 134
Papierchromatographische Auftrennung sulfurierter Glucose (D. A. Rees; W. E. Trevelyan, D. P. Procter und J. S. Harrison; L. Hough, J. K. N. Jones und W. H. Wadman). 135
Gaschromatographische Analyse von Benzol, Chlorbenzol, Phenyldichlorsilan, Diphenyl und Diphenyldichlorsilan (J. Franc und M. Wurst) 135
Gaschromatographische Trennung von m- und p-Xylol (W. A. Wiseman) . . 136
Elektrophoretische Auftrennung und densitometrische Bestimmung der Flavonoide Kämpferol, Quercetin, Quercetagerol, Myricetin und der Heteroside Robinosid, Quercitrosid, Isoquercitrosid, Rutosid und Myricitrosid (R. Paris und G. Faugeras) 136
Routinemäßige, quantitative Analyse kleinster Mengen von Verbindungen, die aktiven Wasserstoff enthalten, mit Lithium-Aluminiumtritid (D. J. Chleck, F. J. Brousaides, W. Sullivan und C. A. Zeigler) 372
Bestimmung von Organoalkaliverbindungen (A. F. Clifford und R. R. Olsen) 373
Gaschromatographische Bestimmung von C_4- und leichteren Kohlenwasserstoffen (T. A. McKenna jr. und J. A. Idleman) 373
Nachweis primärer Halogenalkyle (F. Feigl, V. Anger und D. Goldstein) 373
Trennung der gesättigten C_4-Alkohole mit Hilfe der Gaschromatographie (F. Kuffner und D. Kallina; D. Kallina und F. Kuffner). 374
Einfluß mehrerer organischer Lösungsmittel auf die turbidimetrische Bestimmung von tertiärem Butylalkohol (M. R. F. Ashworth; M. R. F. Ashworth) 374
Analyse von Gemischen aus Diboran, Trimethylboran und Methyldiboranen (G. R. Seely, J. P. Oliver und D. M. Ritter; T. D. Parsons, M. B. Silvermann und D. M. Ritter) 374
Schnelle, halbquantitative Bestimmung von flüchtigen Aldehyden, Ketonen und Säuren (J. W. Ralls) 374
Erfahrungen über die Bestimmung von Citronellol in Mischung mit Geraniol (Unterausschuß für ätherische Öle des Ausschusses für analytische Methoden) 375
Nachweis von Dialkyl- und Arylalkylketonen mit der Gruppe R-CO-CH_2 (E. Sawicki, J. Noe und T. W. Stanley). 375
Direkte Bestimmung gesättigter Fettsäuren in Fettsäuregemischen (T. N. Mehta, M. S. Murty und P. M. Meshramkar). 375
Nachweis für Alkyl- und Arylester von organischen Säuren (F. Feigl und V. Anger) 375
Bestimmung von Monoglyceriden im Gemisch mit freien Fettsäuren, Di- und Triglyceriden (A. G. McInnes, N. H. Tattrie und M. Kates) 376
Trennung und Bestimmung von Methyläthern der Glucose (C. T. Bishop und F. P. Cooper; A. G. McInnes, D. H. Ball, F. P. Cooper und C. T. Bishop; L. Vargha und T. Puskas) 376
Papierchromatographische Trennung einer Anzahl Hexamethylosen und ihrer 3-O-Methylderivate (M. T. Krauss, H. Jäger, O. Schindler und T. Reichstein) 377
Trennung von nahesiedenden Isomeren durch azeotrope Rektifikation (Ju. N. Garber, S. I. Zelenevskaja und G. G. Rabuchina). 377
Bestimmung von Cumolhydroperoxyd (L. Tsuk und Gy. Zöllner; G. P. Armstrong, R. H. Hall und D. C. Quin). 378
Bestimmung von Naphthalin in seinen Gemischen mit Phenol (M. P. Dianov und B. Ja. Teitelbaum) 378

Seite

Analyse des Gemisches der isomeren Trichlor- oder Tetrachlorbenzole (S. B. Bardenštejn, R. V. Džagacpanjan und V. I. Zetkin) 378
Nachweis von schwefelhaltigen Verbindungen (L. Rosenthaler) 379
Gaschromatographische Trennung verschiedener Phenole (A. Kreyenbuhl und H. Weiss) 379
Bestimmung von Salicylsäure (C. E. Breckinridge jr. und J. E. Christian; H. A. Swartz und J. E. Christian) 379
Gaschromatographie sauerstoffhaltiger Terpene (G. P. Cartoni und A. Liberti) 379
Gaschromatographie von β-Pinen an Tonpulver, das mit Siliconen imprägniert ist (M. Vilkas und N. A. Abraham) 380
Schnellverfahren zur Bestimmung kleiner Mengen von Adenin in Lösung oder auf Papierchromatogrammen (J. S. Knypl und R. Antoszewski; R. Antoszewski und J. S. Knypl). Mit 1 Textabbildung 380
Polarographische Bestimmung von 2-Methyl-4-amino-5-acetamidomethylpyrimidin und 2-Methyl-4-amino-5-aminomethylpyrimidinsulfat (M. Konupčík und O. Manoušek) 380
Bestimmung von 6-Mercaptopurin (J. Vachek) 381

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein (H. Eschmann). Mit 1 Textabbildung 58
Nachweis von Aminosäuren in Branntweinessig und in Essigbakterien (K. G. Bergner und H. R. Petri) 59
Unterscheidung von raffinierten und nicht raffinierten (kaltgepreßten) Olivenölen (E. Lauber) 59
Papierchromatographische Bestimmung von Harnsäure in von Tribolium Castaneum Duv. befallenem Weizenmehl (S. Venkatrao, K. Krishnamurthy, M. Swaminathan und V. Subrahmanyan; E. A. Johnson; P. B. Hawk, B. L. Oser und W. H. Summerson; V. Subrahmanyan, M. Swaminathan, S. V. Pingale und S. B. Kadkol) 60
Bestimmung von Rückständen arsenhaltiger Pflanzenschutzmittel auf Äpfeln (M. Feuersenger; Cassil und Wichmann) 60
Arsenmikrobestimmung in biologischem Material (H. J. Magnuson und E. B. Watson; J. C. Bartlet, M. Wood und R. A. Chapman; T. H. Maren; I. Hoffman und M. Rowsome) 61
Bestimmung von Eisen in Wein (P. Collins und H. Diehl) 223
Nachweis von Hybridenwein in Wein aus Vinifera-Reben (H. Rentschler; P. Ribéreau-Gayon) 224
Nachweis naturreiner und gezuckerter Weine (H. Rebelein; K. Hennig und A. Lay) 225
Bestimmung des spezifischen Gewichts von Emulsionslikören (H. Thiel) . . . 225
Bestimmung der Gesamtmenge der Aminosäuren in Essigen (K. G. Bergner und H. R. Petri; H. W. Spier und G. Pascher; H. Weihrauch) 225
Gaschromatographische Untersuchung von natürlichen Fetten unbekannter Zusammensetzung (A. T. James) 226
Trennung von Sonnenblumenölfettsäuren mittels Harnstoffeinschlußverbindungen (G. Rankoff, L. Stoilov und S. Spassov) 226
Nachweis von oxydierten Stärken (J. R. Fraser und D. C. Holmes; T. J. Schoch und E. C. Maywald) 226
Milchfettbestimmung (G. Haugaard und J. D. Pettinati) 227
Fraktionierung der Milchproteine mit Hilfe eines Anionenaustauschers auf Cellulosebasis (M. Yaguchi, W. G. Jennings und N. P. Tarassuk; E. A. Peterson und H. A. Sober; H. A. Sober und E. A. Peterson) 227
Direkte Lactosebestimmung in Milch und Serum (J. R. Marier und M. Boulet) 227
Nachweis der Antibiotica in Milch (W. Wodsak; Neal und Calbert) 228

Seite

Quantitative Bestimmung von Carraghenin in Milcherzeugnissen (P. M. T. Hansen und R. McL. Whitney) 228
Bestimmung von Selen in Milchpulver (J. Pien, J. Desirant, F. Orsini und P. Avril; K. L. Cheng; T. Danzuka und K. Ueno) 228
Vergleich zwischen einigen Methoden zur Ascorbinsäurebestimmung (J. W. Haken; Bergeret; H. Mohr) 229
Biologische Bestimmung von Histamin in Lebensmitteln (M. Henry) 229
Nachweis von Metanilgelb in Hülsenfrüchten (S. N. Mitra und B. R. Roy; S. N. Mitra und S. C. Roy) 229

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft (G. C. Hands und A. F. F. Bartlett; N. Gandolfo; B. E. Dixon, G. C. Hands und A. F. F. Bartlett; Y. Kobayashi) 61
Apparatur zur Registrierung geringer Mengen Sauerstoff (J. Pierrain) . . . 62
Gasanalytische Bestimmung von Methan in Grubengasen (V. S. Kravčenko, I. E. Birenberg, E. T. Karpov und I. A. Magidson) 62
Wasseruntersuchung (V. I. Baranov, V. K. Christianov und B. V. Karasev; H. Gundlach, W. Koch und G. Stövesand; E. Jungreis und I. Gedalia; F. Feigl und E. Jungreis) 63
Bestimmung von Aluminium in Bronzen und Messing (B. Alfonsi und M. Bussi) 64
Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in metallischem Beryllium durch Aktivierung mit schnellen Neutronen (R. F. Coleman und J. L. Perkin; R. F. Coleman und J. L. Perkin) 64
Photocolorimetrische Wismutbestimmung in raffiniertem Blei (R. A. Karanov und A. N. Karolev) 65
Colorimetrische Bestimmung von Spuren Selen im Tellur (C. R. Veale) . . . 65
Eisen, Stahl (C. E. A. Shanahan und R. H. Jenkins; A. C. Holler, R. Klinkenberg, C. Friedman und W. K. Aites; A. Seuthe; J. Coulombeau und E. Jaudon; F. Macher; H. Malissa). Mit 1 Textabbildung 66
Ultramikromengen von Silber in Platinschwamm (D. F. C. Morris und R. A. Killick) 67
Pentaboranbestimmung (A. F. Žigač, E. B. Kazakova und R. A. Kigel) . . . 68
Bestimmung von Antimon und Arsen im Elektrodenschlamm der Kupferelektrolyse (A. N. Polukarov und O. K. Seljanina) 69
Schnellmethode zur spektroskopischen Bestimmung der Seltenen Erden in Monaziten und Cerverbindungen (O. Brieux de Mandirola) 69
Bestimmung des Säureäquivalents von Natriumtonmineralien (A. Buzágh und F. Szántó) 69
Flammenphotometrische Bestimmung von Lithium und Caesium in Erzen mit einem integrierenden Gerät (N. S. Poluektov, M. P. Nikonova und S. E. Grinzajd) 70
Volumetrische Uranbestimmung in hochgradigen Erzen und Oxydkonzentraten (T. W. Steele) 70
Flammenphotometrische Analyse von Erdalkalioxydkathoden (E. Pungor und A. J. Hegedüs) 71
Untersuchung des Eisenkoks (F. Marion; F. Marion; F. Marion und J. Aubry) 71
Acidität der Oberfläche von Silicaten und Alumosilicaten (J. J. Fripiat, G. Vancompernolle und A. Servais) 71
Trennung und Bestimmung kleiner Mengen von vier- und sechswertigem Selen in Tellursäure (C. R. Veale; C. R. Veale) 72
Anwendung der Rundfilterchromatographie als Ergänzungsmittel zur fraktionierten Destillation bei der Zerlegung der Phenolfraktion eines Braunkohlenschwelteers (E. Terres und F. A. Bull; F. Cramer; H. Toepsch) 72
Carbonatbestimmung in Böden nach C. J. Schollenberger (J. H. Watkinson; J. H. Watkinson; J. H. Watkinson). Mit 1 Textabbildung 73
Analyse synthetischer Fettsäuren (A. Seher) 73

Seite

Bestimmung radioaktiver Spaltprodukte von Atombomben in Pflanzen (F. Scheffer und F. Ludwieg) . . . 74
Bestimmung des Calciums in pflanzlichem Material (D. J. David; D. J. David) 75
Zusammensetzung der Fettsäuren des Samenöls des abessinischen Meerkohles (H. Niewiadomski, B. Drozdowski und W. Zwierzykowski; H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch) . . . 75
Quantitative Bestimmung von ε-Caprolactam (L. Márkus und A. Kayser) 76
Quantitative Mikrobestimmung von Diphenyl in Einwickelpapier (A. Rajzman) . . . 76
Atmosphärische Luft (Y. Kimura und V. L. Miller; V. A. Chrustaleva; A. A. Beljakov) . . . 136
Wasser (R. A. Barkley und T. G. Thompson; E. C. Potter und J. F. White; R. Lang; E. B. Sandell und I. M. Kolthoff) . . . 137
Bestimmung von Wismut und Blei in Rohsilber (K. Itsuki und M. Nagao; K. Itsuki, B. Kobayashi und K. Nishino) . . . 138
Bestimmung von Blei- und Zinkbleimengen in Indium und Thallium (V. A. Nazarenko, N. A. Fuga, G. V. Fljantikova und K. A. Esterlis) . . . 138
Bestimmung der spurenweisen Verunreinigungen in chemisch reinem Silicium (M. Bădănoiu, M. Fiti und C. Mănțescu) . . . 139
Bestimmung von Tantalbeimengungen in Zirkonium, Hafnium und Niob (R. S. Lauer und N. S. Poluektov) . . . 139
Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Kupfer mit Biscyclohexanonalyldihydrazon oder Oxalyldihydrazid bei p_H 8,8 in den Metallen Fe, Al, Mg, Zn, Pb, Sn, Ni, Zr, Ti, U und deren Legierungen (R. Capelle) . . . 139
Bestimmung von Arsen in Stahl und Eisen (H. Asaoka) . . . 141
Carbidanalyse an Mikrozonen von Bruchstellen von Molybdänstählen (L. V. Zaslavskaja und N. M. Popova) . . . 141
Flammenphotometrische Natriumbestimmung in Kaliumdichromat (I. Toyama und K. Takauchi) . . . 141
Alkalibestimmung in Aluminiumoxyd (K. Kodama und H. Shiio) . . . 142
Anwendung einer Impulsquelle zur Analyse von Schlacken und Agglomeraten (M. N. Štutman, V. P. Avdeenko, E. V. Zvereva, V. M. Štejnberg und T. A. Eremeeva) . . . 142
Bestimmung von Eisen in Titanschlacken (T. Nakayama, T. Amako und A. Hirono) . . . 142
Bestimmung von Titan, Tantal und Niob neben Wolfram in Gemischen ihrer Carbide (V. G. Ščerbakov und Z. K. Stegendo) . . . 142
Bestimmung des freien Kohlenstoffs in Chromcarbid (T. Ja. Kosolapova und S. V. Radzikovskaja) . . . 143
Säurebeständigkeit und Analysenverfahren der Nitride von Ti, Zr, Nb und Ta (O. I. Popova und G. T. Kabannik) . . . 143
Spektralphotometrische Bestimmung von Bor in Nitratlösungen (W. J. Ross und J. C. White) . . . 144
Ausführliche Untersuchung über die Bleibestimmung in Schwefelsäure mittels Rechteckwellenpolarographie (Y. Yasumori und T. Nishimura) . . . 144
Bestimmung von Nebenbestandteilen in Pyrrhotin (Y. Umezaki) . . . 144
Saubere Abtrennung der Seltenen Erden und des Thoriums aus oxydischen Mineralien (J. R. Butler und R. A. Hall). Mit 1 Textabbildung . . . 145
Potentiometrische Bestimmung von Eisen in Böden (L. Karbach; L. Karbach) . . . 145
Radiometrische Kaliumbestimmung in Kunstdüngern und in natürlichen Kalisalzen (S. Havelka und M. Rakovič). Mit 1 Textabbildung . . . 146
Spektrographische Schwefelbestimmung in Koksen und Kohlen (I. A. Berezin und K. V. Aleksandrovič) . . . 147
Chromatographische Analyse von C_5-Kohlenwasserstoffgemischen (A. A. Žuchovickij, B. A. Kazanskij, A. I. Karimova, P. S. Pavlova, O. D. Sterligov und N. M. Turkeltaub) . . . 147
Bestimmung von Pyridin und seinen Homologen (A. G. Pozdeeva, N. C. Čerkasov und F. L. Kruglova) . . . 147

Seite

Phosphorbestimmung in Benzin (M. E. Griffing, C. T. Leacock, W. R. O'Neill, A. L. Rozek, und G. W. Smith; C. M. Gombrill, A. G. Gassmann und W. R. O.'Neill; J. P. Pagliassotti und F. W. Porsche; E. T. Scafe; M. G. Mellon und R. E. Kitson) 147
Kohlenwasserstoff-Gruppenanalyse von Benzinen (G. Franke; R. A. Brown; H. E. Lumpkin und B. W. Thomas) 148
Bestimmung von geringen Mengen Hydroperoxyden mit Arsen(III) (I. M. Kolthoff, E. J. Meehan, S. Bruckenstein und H. Minato) 148
Gaschromatographische Trennung von chlorierten Propan-Propenen (M. Šinagliar, A. Bobák und J. Brida) 149
Polarographische Bestimmung von in Vinylacetat gelöstem Sauerstoff (S. Usami) 149
Quantitative spektrochemische Analyse der Makronährstoffe in biologischem Material (K. Scharrer und G. K. Judel) 149
Schnelle Bestimmung von Carotin in Rauhfutter und Trockengrünfutter (K. Papendick) 150
Prüfung der Thermostabilität von leicht flüchtigen Explosivstoffen (V. Anger) 150
Schnellbestimmung von Stickstoff in Nitrocellulose und Salpetersäure (T. Murakami; F. Bowman und W. W. Scott) 150
Chrombestimmung in den in der Gerberei verwendeten wäßrigen Lösungen (P. Spacu, E. Antonescu und I. Albescu; P. Spacu, C. Gheorghiu und E. Antonescu) 151
Bestimmung des Polysulfidschwefels in Lösungen der Bariumpolysulfide (G. Blöckinger; E. Schulek und E. Körös) 151
Infrarot-spektrophotometrische Bestimmung der isomeren Hexachlorcyclohexane (C. Lupu und G. Stănescu; M. Milone und E. Borello) 152
Schnelle Untersuchung von Erzen und ähnlichen Stoffen auf colorimetrischem Wege (A. Neuberger, E. Schöffmann und K. Herkenhoff; A. Neuberger, E. Schöffmann und K. Herkenhoff) 300
Bestimmung von Oxyden in Metallfluoriden (G. Goldberg, A. S. Meyer jr. und J. C. White) 301
Hochofenschlacke (H. Kishitaka). Mit 1 Textabbildung 302
Neuere Entwicklung der Düngemittelanalyse (K. D. Jacob) 302
Flammenphotometrische Bestimmung von Kalium in Düngemitteln (N. Mevel, J. Angot und L. Vanoverberghe) 303
Bestimmung der Spuren von Vanadium, Eisen und Nickel in Mineralölen (Chia-Chen Chu Kang, E. W. Keel und E. Solomon; F. M. Wrightson) 303
Bestimmung von Jod in Meeralgen und anderen pflanzlichen Stoffen (R. Brühlmann) 303
Bestimmung des Neutralölgehaltes von rohen Pflanzenölen (R. B. R. Choudhury und L. K. Arnold) 304
Neubearbeitung der „Einheitlichen Untersuchungsmethoden für die Fett- und Wachsindustrie". XXIX: Analyse technischer Fettsäuren. II. (A. Seher) 304
Bestimmung der cis-ungesättigten Anteile in Ölen durch Nah-Infrarot-Spektroskopie (A. J. Fenton jr. und R. O. Crisler) 304
Identifizierung von Rutin und Isoquercitrin in Baumwollsamen (C. Pratt und S. H. Wender) 305
Bestimmung von organisch gebundenem Quecksilber in pflanzlichem Material (M. G. Ashley) 305
Bestimmung von Chlortetracyclin und Bromtetracyclin in Tetracyclin aus Gäransätzen (A. Sauciuc; M. K. Zacherl und H. G. Krainick) 305
Colorimetrische Bestimmung sehr kleiner Mengen von anionaktiven Saponaten (L. Beníšek und A. Galle) 306
Bestimmung des Sensibilators Thiosulfat in photographischer Gelatine (V. Štefan) 307
Bestimmung von Formaldehyd in technischem Urotropin (Z. Bellen und B. Sękowska; S. Siggia und E. Segal) 307

Seite

Spektrophotometrische Bestimmung von Nicotin in Tabak und Tabakrauchkondensatoren (H. Barkemeyer und F. Seehofer) 308
Atmosphärische Luft (J. C. Gage; J. C. Gage; V. Šedivec; E. Š. Gronsberg) 381
Einfache Apparatur zur Bestimmung von geringen Mengen Verunreinigungen in Gasen (Séris, Vernotte, Klein und Clavé) 382
Wasser, Abwasser (T. B. Pierce; I. S. Mustafin und E. S. Kručkova; D. C. White; D. C. White; F. G. Djatlovickaja) 383
Bestimmung kleiner Mengen Nickel, Kupfer, Silicium, Eisen, Chrom, Aluminium und von Lithiumhydroxyd in Lithiummetall oder Lithiumhydrid (H. A. Friedman) 384
Phosphorbestimmung in Kupferlegierungen (U. Bilińska und J. Terpiłowski) 385
Amperometrische Titration von Silber und Quecksilber mit Thioharnstofflösung (Ju. I. Usatenko und A. I. Šumskaja) 385
Spektrochemische Bestimmung von Aluminium in Uran (E. A. Verny und V. N. Egorov; A. N. Zaidel, N. I. Kaliteevskij, G. G. Kund und Z. G. Fratkin) 386
Spektrochemische Spurenbestimmung von Eisen, Nickel und Kupfer in metallischem Uran (S. Hirano, H. Kamada und H. Sato) 386
Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Indium in Uran und Thorium und deren Salzen (V. T. Athavale, T. P. Ramachandran, M. M. Tillu und G. M. Vaidya) 386
Photometrische Bestimmung von Mikrogrammengen Silicium in Plutonium und anderen Metallen (B. D. Holt) 387
Aktivierungsanalytische Bestimmung von Jod in Silicium (T. Nozaki, H. Baba und H. Araki) 388
Spektralanalyse von Silicium hoher Reinheit (C. I. Zilberštejn, M. M. Pirjutko, T. P. Evtušenko, I. L. Sacharnova und O. N. Nikitina) 388
Analyse von Zinn-Iridiumlegierungen (G. H. Faye und W. R. Inman) 388
Bestimmung von Barium, Calcium und Natrium in Lagermetellen auf Bleibasis (J. Sędzimir, A. Gaj und K. Kubisz) 389
Identifizierung von Titan und seinen Legierungen und die Unterscheidung von Zirkoniumlegierungen (H. C. J. Saint) 390
Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs und des freien Kohlenstoffs in Titancarbiden und Sintermetallegierungen (E. Niki und K. Masato) 390
Spektralanalytische Bestimmung von Verunreinigungen in metallischem Zirkonium (L. S. Bondarenko, N. P. Sotnikova, A. G. Karabaš und S. I. Pejzulaev) 391
Komplexometrische Bestimmung von Zirkonium, Hafnium und Thorium in Wolframmetall oder Wolframlegierungen (E. Lassner und R. Scharf) 391
Eisen, Stahl (J. Massinon und A. Daniëls; L. Danielsson; L. Danielsson; M. Ihida) 392
Spektrochemische Bestimmung von Lithium, Natrium, Kalium und Rubidium in Gesteinen und Mineralien unter Verwendung des „Stallwood Jet“ (D. M. Shaw, O. C. Wickremasinghe und J. N. Weber) 393
Kaliumbestimmung in Glimmern nach der Perchloratmethode (M. L. Jaščenko und E. S. Varšavskaja) 393
Quantitative spektrochemische Bestimmung von Scandium in Erzen (V. M. Alekseeva und A. K. Rusanov) 393
Calciumbestimmung in der technischen Analyse von Sanden, Böden, Kalksteinen und Dolomiten (K. Kapitańczyk und Z. Kurzawa) 394
Extraktion von Osmium und Ruthenium aus Erzen (J. M. Karanagh und F. E. Beamish; M. E. Plummer und F. E. Beamish; A. D. Westland und F. E. Beamish) 394
Einfluß verschiedener Typen von Polyvinylalkohol auf die colorimetrische Bestimmung von Magnesium in Böden mit Titangelb (G. Brugger; P. Schachtschnabel und H. Isermeyer) 395
Bestimmung kleiner Mengen Mangan in Tonen (A. S. Ghag, K. V. Modak und B. M. Kabadi) 395

Seite

Komplexometrische Bestimmung von Zink in Blei- oder Zinkkonzentraten (O. B. Budevskij, A. N. Karolev, R. A. Karanov und L. Simova-Filippova) 395
Spektrochemische Analyse der Oberflächenbindefilme von mikrokristallinen Zinksulfidschichten (L. Vescernyes und Gy. Pozsgay) 396
Bestimmung von freiem Bor in Borcarbid, Bornitrid und entsprechenden Borlegierungen (E. E. Kotljar und T. N. Nazarčuk; W. Kroll) 396
Bestimmung von Chlor und Silicium in der Benzollösung von Siliciumtetrachlorid (E. Kwiatkowski und J. Szychliński) 396
Gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in Titantetrachlorid (N. Oda, M. Kubo und T. Yamagishi) 397
Spektrographische Bestimmung kleiner Konzentrationen verschiedener Elemente in Zirkoniumoxyd (T. Nakazima und H. Fukushima) 397
Bestimmung der Oberflächenaciditäten von Wolfram- und Molybdäntrioxyd (M. L. Freedman) 398
Bestimmung sehr geringer Mengen Propadien und Propin in Crackgasen (G. Heuschkel, J. Wolny und S. Skoczowski) 398
Mineralöle (R. L. Martin und J. C. Winters; C. La Lau; R. L. Martin; E. W. Seefield und J. W. Robinson; S. R. Sergienko, I. A. Nožkina und L. S. Maiorov) 398
Bestimmung von Antibioticis in Futtermitteln (W. W. Wright) 400

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Physikalische und optisch-kristallographische Eigenschaften einiger Antihistamine (J. W. Shell, N. F. Witt und C. F. Poe) 152
Papierchromatographische Trennung und Identifizierung einer Reihe gebräuchlicher, zugelassener Farbstoffe in pharmazeutischen Präparationen (F. J. Bandelin und J. V. Tuschoff) 152
Papierchromatographische Identifizierung der Haschich-Inhaltstoffe Cannabidiol, Cannabinol und Tetrahydrocannabinol (F. Korte und H. Sieper; F. G. Fischer und H. Dörfel; E. Hofmann und G. Hoffmann; A. Grüne) 153
Quantitative Bestimmung der Flavanone in Citrus-Bioflavanoiden (K. M. Rowell und D. H. Winter; R. M. Horowitz) 154
Colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Rutin- bzw. Flavonolgehaltes von Pflanzenextrakten und pharmazeutischen Präparaten (H. Römisch) 154
Bestimmung von freiem Menthol in Pfefferminzöl (M. J. Blake) 155
Tüpfelreaktion zur Erkennung von Herzglykosiden (K.-H. Segel) 155
Bestimmung von Vitamin A in pharmazeutischen Präparaten (J. A. Napoli, B. Z. Senkowski und A. E. Motchane) 156
Bestimmung von Azulen-Bildnern in der Schafgarbe (K. H. Müller und H. Honerlagen; E. Stahl; H. Panzer) 157
Papierchromatographische Trennung und Identifizierung von Xanthotoxin, Imperatorin und Bergapten in Auszügen von Ammi majus L. (A. A. A. Rahman und A. A. Kassem) 157
Bestimmung von Niacin (O. Pelletier und J. A. Campbell) 157
Isonicotinsäurehydrazid und N-Acetyl-D-glucosaminyl-isonicotinsäurehydrazid (W. Nielsch und L. Giefer) 158
Identifizierung von Meprobamat (E. B. Dechene) 159
Gravimetrische Mikrobestimmung von Flaxedil (P. Spacu und E. Antonescu; P. Spacu und E. Antonescu) 159
Alkaloide (M. I. Gorjaev, S. A. Moškevič, R. N. Sazonova und I. M. Šabanov; J. Delga, C. Pallaget und J. Cariou; H. J. van der Pol und R. F. Rekker) 159
Flammenphotometrische Bestimmung von Natrium- und Kaliumgehalten in pharmazeutischen Grundstoffen (E. Pungor und E. Király) 439
Bestimmung von Calcium und Schwefel in Salben, Streupulvern und Einreibungen (M. Šaršúnová, J. Tölgyessy und J. Majer; J. Tölgyessy, M. Šaršúnova und J. Majer) 439

Seite

Gleichzeitige Bestimmung von zwei- und dreiwertigem Eisen in galenischen Präparaten (M. Mandák, L. Zathurecký, L. Molnár und J. Tomáška) 440
Äthanolbestimmung mit Hilfe der azeotropen Destillation (B. Melichar und I. Jakubec; B. Melichar, J. Horka, E. Nečesaná und D. Malá) 440
Quantitative gaschromatographische Bestimmung von Äthanol in pharmazeutischen Produkten (H. J. Wesselman) 440
Papierchromatographie der Barbiturate (K. Macek) 441
Photometrische und UV-spektrophotometrische Bestimmung von N,N'-(Bismethylchinolyl-methylsulfat-6)-harnstoff (V. Špinková und J. Zýka; V. Špinková und J. Zýka) 441
Säulenchromatographische Bestimmung von Digitoxin in Fingerhutblättern (F. Neuwald, H.-J. Didier und G. Grimmer). Mit 1 Textabbildung . . . 442
Fluorimetrische Isonicotinsäurehydrazidbestimmung (T. Momose, Y. Ueda, Y. Mukai und K. Watanabe) 443
Heterometrische Untersuchung der Reaktion zwischen N-haltigen organischen Verbindungen, vor allem Alkaloiden, und Wismutnitrat in Gegenwart von Kaliumjodid (M. Bobtelsky und M. M. Cohen) 443
Reaktionen von Alkaloiden und anderen stickstoffhaltigen Basen mit Tetraphenyloborat (M. Bobtelsky und M. M. Cohen) 444
Alkaloide (K. Teichert, E. Mutschler und H. Rochelmeyer; M. Šaršúnová und J. Menkynová; L. Molnár und K. Molnárová; L. Molnár; L. Molnár und K. Molnárová; L. Molnár und E. Domková; A. Arlington und T. S. Forist; I. Corubolo und T. Bicán-Fister; S. Kori, Y. Tamaki und M. Fujita; E. Kopp, E. Kotilla und K. Csedö; C. A. Teijgeler; P. N. Kaul, E. Brochmann-Hanssen und E. L. Way; E. Kahane und M. Kahane; H. Wachsmuth und L. van Koeckhoven; H. Wachsmuth und L. van Koeckhoven; H. Wachsmuth und L. van Koeckhoven; B. J. Camp und J. A. Moore; E. C. Timbekov, R. Š. Jamatova und A. S. Sadykov) . . . 444
Vollautomatische Apparatur zur Bestimmung von Streptomycin und Penicillin in Fermentansätzen (A. Ferrari, F. M. Russo-Alesi und J. M. Kelly) 452
Oxytetracyclin (K. Kakemi, T. Yokota, und T. Nadai; K. Kakemi, T. Yokota und T. Nadai) 452
Colorimetrische Bestimmung von Fradiomycin (K. Kakemi und S. Ohashi) 453

4. Analyse von biologischem Material

Aminosäuren (W. A. Vincent; M. Štefl, J. Tulach und A. Sovová; Li-Chun Chen, Chung-Yen Wang und Chao-Wen Shen; K. R. L. Mansford, A. Jones und S. M. Burns; S. Udenfriend und J. R. Cooper; B. B. Brodie und S. Udenfriend; Kapeller, Adler und Kuhn; L. Dickinson; A. Jones und S. M. Burns; M. J. Horn, D. B. Jones und A. E. Blum; R. J. Thibert und R. M. Ottenbrite; C. H. Brieskorn und H.-W. Berg; Y. Kott und N. Lichtenstein) 76
Bestimmung des Gesamtproteins und des γ-Globulins in der Rückenmarksflüssigkeit bei Nervenerkrankungen (N. M. Papapoulos, W. C. Hess, D. O'Doherty und J. E. McLane; O. Folin und V. Ciocalteau) 79
Messung der UV-Spektren von Serumproteinen (R. D. Strickland, P. A. Mack, T. R. Podleski und W. A. Childs; R. D. Strickland, P. A. Mack, F. T. Gurule, T. R. Podleski, O. Salome und W. A. Childs) 80
Auftrennung von Phosphopeptiden aus enzymatischen Caseinhydrolysaten (J. Schormüller, K. Lehmann und H.-D. Belitz; C. H. Fiske und Y. Subbarow; W. W. Umbreit, R. G. Burris und J. F. Stauffer) 80
Literatur (E. Broda) 230
Kenntnis der Beziehung zwischen Dosis und Effekt in der Röntgenstrahlenbiologie und Therapie (E. Krokowski) 230
Nasser Aufschluß von stark fetthaltigem, organischem Material (G. F. Smith und H. Diehl; G. F. Smith; P. O. Bethge) 231
Kaliumbestimmung im Blut, Organen, Geweben, Milch, Brot usw. (S. I. Višnjakov) 231

Seite

Photometrische Bestimmung von Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium und Phosphor in 10 ml-Proben von Harn, Milch oder Blut (K. Scharrer und K. Mengel; S. Gericke und B. Kurmies; K. Scharrer und K. Mengel) 231
Bestimmung von Kupfer im Serum (E. Risse; J. C. Robinson; S. L. Tompsett) 231
Bestimmung von Calcium in Blutserum (J. Boxer; H. C. McAllister jr. und C. L. Yarbro; C. L. Yarbro und R. L. Golby; G. P. Hildebrand und C. N. Reilley) 232
Flammenphotometrische Calcium-, Kalium- und Natriumbestimmung in Harn (H. Bünte) 233
Bestimmung kleiner Mengen von Radiostrontium im Harn (V. Zbořil, I. Šebestian, T. Trnoovec und K. Ďurček; J. Kooj) 233
Bestimmung von Organo-Quecksilber-Antiseptica in biologischem Material (S. Hara, N. Okamoto, G. Matsumura und D. Mizuno) 233
Bestimmung von Kohlenstoff-14, Tritium und Schwefel-35 in Blut oder Gewebe (R. J. Herberg; J. M. Passmann, N. S. Radin und J. A. D. Cooper; M. Vaughan, D. Steinberg und J. Logan; F. E. Kinard) 233
Bestimmung von Spuren von Cyaniden im Fischgewebe (K. Mardsen; E. J. Conway) 234
Carbonatbestimmung in biologischen Metallcarbonaten (R. F. Sharp, J. S. Elliot und L. Lewis) 234
Beeinflussung der photometrischen Bestimmung von Phosphat im Harn (K. Schriever; K. Schriever, E. Bamann und R. Toussaint) 234
Bestimmung kleiner Mengen Fluorid in Körperflüssigkeiten (H. W. Linde) . . 234
Chloridbestimmung in Blutserum oder Plasma (H. V. Malmstadt und J. D. Winefordner; H. V. Malmstadt und J. D. Winefordner; H. V. Malmstadt und T. P. Hadjioannou) 235
Jodbestimmung im Eiweiß nach Barker (S. E. Barker M. J. Humphrey und M. H. Soley; J. A. Ackerman und J. T. Myers) 236
Polarographische Bestimmung kleinster Manganmengen in biologischem Material (R. Portillo, P. Sanz Pedrero und J. B. Benmamam) 236
Erfahrungen mit der Serumeisen- und Serumkupfer-Simultanbestimmung (F. G. Weyer; F. Umland und F. G. Weyer) 237
Aminosäuren (R. E. Dunbar und F. J. Ferrin; A. Saifer, S. Gerstenfeld und A. F. Harris; E. W. Yemm und E. C. Cocking; D. Müting und K. N. Shivaram; F. G. Fischer und H. Dörfel) 237
Bestimmung von Serumproteinen (W. Mejbaum-Katzenellenbogen und W. M. Dobryszycka; W. Mejbaum-Katzenellenbogen) 238
Bestimmung von Glucose im Serum (H. V. Malmstadt und G. P. Hicks) . . 239
Photometrische Schnellmethode zur Bestimmung der „scheinbaren" Blutglucose (E. Valverde) 239
Bestimmung von Heparin im Blut (E. Hiepler) 239
Bestimmung von 17-Ketosteroiden im Harn (F. Rappaport, J. Fischl und N. Pinto; J. J. Drekter, S. Pearson, E. Bartaak und T. H. McGavack) 240
Bestimmung von Radio-Schwefel in biologischem Material (H. Jeffay, F. O. Olubajo und W. R. Jewell) 308
Routinebestimmung von Chlorpropamid im Plasma (R. H. Carmichael) . . . 309
Mikrobestimmung der Chylomikronenzahl, der Fettsäureester, des Lipidphosphors und des Cholesterins im Blutserum (M. M. Clayton, P. A. Adams, G. B. Mahoney, S. W. Randall und E. T. Schwartz) 309
Bestimmung von Acetylcholin am isolierten M. semispinalis cervicis vom Küken (C. Tyler) 310
Papierchromatographische Trennung von Aminosäuren und von Zuckern (K. Lindner und E. Fata) 310
Bestimmung von ε-Aminocapronsäure im Urin durch Hochspannungselektrophorese (A. Sjoerdsma und A. Hanson) 311
Turbidimetrische Analyse von Serumalbumin (M. Sogami) 311
Bestimmung von Vitamin B_{12} in papierelektrophoretisch getrennten Fraktionen der Serumproteine (N. Kato) 311

Seite

Lipoide (M. Cormier, P. Jouan und L. Girre) 312
Vorfärben der α- und β-Lipoproteide für die Papierelektrophorese (B. J. Larkey und J. S. Belko; H. J. McDonald) 312
Bestimmung von Fibrinogen in Plasma (M. Reiner und H. L. Cheung; O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, A. L. Farr und R. J. Randall; M. Reiner; D. Seligson) 312
Papierchromatographische Trennung und Identifizierung von N-Acetylaminozuckern (M. R. J. Salton) 313
Bestimmung der freien Glucose im Blut (J. F. Torres) 314
Anwendung eines automatischen Analysengerätes bei der Bestimmung von Glucose in Blut (H. J. Grady und M. A. Lamar) 314
Bestimmung von Hexosaminen als Phenylthiocarbamylderivaten (J. Sjöquist; J. Sjöquist) 314
Bestimmung von Hexosamin im Harn (G. Marcotte-Boy, R. Henry und R. Issartel) 315
Bestimmung von Adrenalin neben Noradrenalin im Nebennierengewebe (J. H. Fellman) 315
Bestimmung von Salicylsäure in biologischen Geweben (M. A. Chirigos und S. Udenfriend) 316
Bestimmung von Pregnandiol, Pregnantriol und 20-Ketopregnandiol im Harn (R. Henry und M. Thevenet) 316
Bestimmung von Pregnandiol im Harn (M. F. Jayle, O. Judas und O. Crépy; A. Klopper, A. Eilen, A. Michie und J. B. Brown) 317
Schnelle papierchromatographische Trennung und Bestimmung von drei phenolischen Östrogenen (C. W. Porter, E. L. Clark und G. E. Block; T. L. Dao; C. Huggins und E. V. Jensen; F. L. Hisaw, J. T. Velardo und C. M. Goolsby) 317
Bestimmung von Dehydroepiandrosteron im Harn (K. Fotherby; K. Fotherby; W. M. Allen) 318
Analytische Prüfung von Diosgenin (S. Kaufmann, J. C. Medina und C. Zapata) 318
Spektrophotometrische Bestimmung des Nucleinsäuregehaltes pflanzlicher Viren (H. L. Paul; O. Warburg und W. Christian) 318
Mikro-Phosphorbestimmung in Nucleinsäuren des Blutes (B. Filipowicz, S. Witkowski, K. Pilek und J. Golewski; B. C. Soyenkoff; I. Berenblum und E. Chain; C. Fiske und Y. Subbarow) 319
Nachweis von Enzymen durch Papierchromatographie (A. Panek) 319
Amylasebestimmung (E. W. Rice; E. Levin) 320
Ultramikromethoden im klinischen Laboratorium (M. F. Schloss) 453
Schnellauswertung der Elektrophoresediagramme menschlicher Seren (K. H. Höfle) 453
Spektrographische Bestimmung der Spurenelemente in Blut, Blutserum und Erythrocyten gesunder und verbrennungsgeschädigter Individuen (U. Silvestri) 454
Trennung von Phosphatidgemischen (J. Perrin und L. Saunders) 454
Bestimmung von Carnitin in biologischen Substraten (G. Deltour, J. Broekhuysen und L. Dierickx; S. Friedman) 454
Bestimmung von Neuraminsäure in rohen Gehirnlipoiden (C. Long und D. A. Staples; J. Folch, M. Lees und G. H. Sloane-Stanley; P. Böhm, S. Dauben und L. Baumeister) 454
Bestimmung von Polysaccharidhexosen und -hexosaminen im normalen menschlichen Serum (I. Martirani, G. Höxter, B. L. Wajchenberg, I. Mariani und A. B. U. Cintra) 455
Chromatographische Trennung von Chondrosin und Hyalobiuronsäure an sauren Austauschern (A. Hallén) 455
Bestimmung des freien, nicht proteingebundenen Thyroxins im Serum (L. K. Christensen; L. K. Christensen) 455
Cholesterin (H. Gibitz; F. Monforte; A. Zlatkis, B. Zak und A. Boyle; J. Liefschütz; R. Schönheimer und W. M. Sperry; E. Dannenberg;

Seite

R. L. Searcy und L. M. Bergquist; F. Zlatkis, B. Zak und J. Boyle; N. Crawford; J. Hardwicke; F. Bode) 456
Bedeutung und Bestimmung des Cholesterins und der 17-Ketosteroide im klinischen Laboratorium (H. Weller; H. Weller) 459
Stabilisierung der Farbreaktionen der Steroide in zugeschmolzenen Glascapillaren (K. Nagasawa und T. Watanabe; K. Nagasawa und T. Watanabe) 459
Tüpfelprobe von Farbreaktionsprodukten der Steroide (K. Nagasawa und T. Watanabe; G. Woker und I. Antener) 459
Papierchromatographie von Steroiden (L. Stárka und M. Prusíková) 459
Chromatographische Trennung einiger Steroide auf Glaspapier (J. G. Hamilton und J. W. Dieckert; J. G. Hamilton und J. W. Dieckert; J. W. Dieckert, W. B. Carney, R. L. Ory und N. J. Morris) 460
Analytische Versuche mit Steroiden aus der Gruppe der Pregnantriole (S. Weinmann, J. Weinmann, E. E. Baulieu, P. Desgrez und M. F. Jayle) 460
Beseitigung störender Chromogene bei der Zimmermann-Reaktion zur Bestimmung der 17-Ketosteroide (A. G. Ware, J. A. Demetriou, S. Notrica, R. Searcy, C. Walberg und F. Cox; I. J. Drekter, A. Heisler, G. R. Scism, S. Stern, S. Pearson und T. H. McGavack; C. Sobel, O. J. Golub, R. J. Henry, S. L. Jacobs und G. Basu; W. M. Allen) . . . 460
Papierchromatographie eines Secosteroids (J.-C. Gounelle; E. Kodicek und D. R. Ashby; M. Pesez) 461
Trennung und Bestimmung von Steroidhormonen (T. Kitazawa, M. Naito und F. Yoshida) 461
Bestimmung von freiem Oestron, 17β-Oestradiol und 17-Oestradiol in Foetalcotyledonen vom Rind (E. L. Veenhuizen, R. E. Erb und J. Gorski; J. Gorski und R. E. Erb; R. W. Bates und H. Cohen) 461
Trennung und Bestimmung freier Pirune, Pyrimidine und Nucleoside in Kabeljaumuskulatur (N. R. Jones) 462
Qualitative Prüfung von Konkrementen auf Harnsäure (D. Bakalov) 462
Wolframometrische Bestimmung von Harnsäure im Harn (L. A. Mai; L. A. Mai) 462
Enzymatische spektrophotometrische Harnsäurebestimmung (L. Liddle, J. E. Seegmiller und L. Laster; E. Praetorius; E. Praetorius und H. Poulsen; T. V. Feichtmeir und H. T. Wrenn) 462
Bestimmung der Adeninpolyphosphate im Krötenmuskel (G. P. Briner; H. A. Krebs und R. Hems; R. Markham und J. D. Smith; R. D. Hotchkiss) 463
Titrimetrische Bestimmung der Kreatinphosphokinase (A. K. Cho, W. L. Haslett und D. J. Jenden) 463
Fluorimetrische Bestimmung der Milchsäuredehydrogenaseaktivität im Serum (T. Laursen) 464
Namen- und Sachverzeichnis 465

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Seite

Hochfrequenzluminescenzspektren (T. Given, R. J. Magee und C. L. Wilson) . . . 46
Potentiostat für elektrogravimetrische Analyse (J. F. Herringshaw und P. F. Halfhide) . . . 46
Rechteckwellenelektrolyse (W. M. Smit und M. D. Wijnen; M. D. Wijnen und W. M. Smit) . . . 46
Trennung einiger Radionuklide durch „fokussierenden" Ionenaustausch (V. P. Švedov, Ten Ten und A. V. Stepanov) . . . 47
Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse ohne chemische Operationen (V. P. Guinn und C. D. Wagner) . . . 47
Radiochemische Abtrennung durch Amalgamaustausch (J. R. DeVoe, C. K. Kim und W. W. Meinke) . . . 48
Polarographische Untersuchung der Kupfer- und Zinnsalze in flüssigem $NH_4J \cdot nNH_3$ (W. Hubicki und S. Jusiak; W. Hubicki und J. Matysik, W. Hubicki; W. Hubicki und Z. Zychiewicz; W. Hubicki und H. Groszek) . . . 48
Chromatographische Analyse an neutralen und gepufferten Platten aus Kieselgel oder an imprägnierter sowie nicht imprägnierter Cellulose (K. Teichert, E. Mutschler und H. Rochelmeyer) . . . 49
Reaktionskinetische Untersuchungen über die Fällung von Zink in saurer Lösung als Sulfid durch Thioacetamid (D. F. Bowersox, D. M. Smith und E. H. Swift) . . . 49
Spektrophotometrische Bestimmung von Metallen mit Oxin und 8-Hydroxychinaldin (K. Motojima und H. Hashitani) . . . 49
Relative Stabilität von Komplexen des 8-Mercaptochinolins (Ju. A. Bankovsky, A. F. Ievinš und Z. E. Liepinja) . . . 51
Rhodanid-Quecksilberkomplexe (C. J. Nyman und G. S. Alberts) . . . 51
Variaminblausulfat (L. Erdey, E. B. Gere und E. Bányai) . . . 51
Molybdänometrie (A. I. Busev und Li Gyn) . . . 51
Mikroanalytischer Nachweis mechanochemischer Reaktionen (H. Ballczo und K. Peters; F. Feigl) . . . 52
Mikrobestimmung von Stoffgemischen mit Hilfe der kritischen Mischungstemperatur (F. Gölles; R. Fischer und H. Auer) . . . 52

III. Analyse organischer Stoffe

Literatur (A. I. Vogel) . . . 52
Strömungsmesser für kleine Gasgeschwindigkeiten z. B. bei Verbrennungsapparaten der Mikroelementaranalyse (W. Simon und G. H. Lyssy) . . . 53
Verbrennung von flüssigen Substanzen nach der Kolbenmethode von W. Schöniger (W. Schöniger; R. Bennewitz) . . . 53
Verbesserungen bei der organischen Mikroelementaranalyse (H. Malissa) . . . 53
Mikroanalytische Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen (N. E. Gel'man, M. O. Koršun, Van Ven'-Jun' und N. A. Balašova) . . . 54

Seite

Mikrotitrationen von organischen Basen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln (M. Gutterson und T. S. Ma) 54
Bestimmung von Salzen organischer Säuren in Eisessig mit dem salzsauren Komplex von Chloraluminiumisopropylat oder mit Chloraluminiumisopropylat selbst (I. Simonyi und G. Tokár; G. Tokár und I. Simonyi) . . 54
Reagens zum Nachweis von Nitrosoverbindungen (V. Anger) 55
Quantitative Bestimmung von Formaldehyd neben Hexamethylentetramin (W. Diemair und A. Heiligenthal; F. Judd) 55
Neutralisationsäquivalente von Estern der 3,5-Dinitrobenzoesäure (W. T. Robinson jr., R. H. Cundiff, A. J. Sensabaugh und P. C. Markunas) 56
Verfahren zur Bestimmung der Ungesättigtheit von ungesättigten Polyestern (K. Maros-Gréger, I. Vancsó-Szmercsányi und E. Makay-Bódi; P. Fijolka, J. Lenz und F. Runge; E. Schulek und K. Burger; J. Elving und C. Titelbaum) 56
Infrarotspektroskopische Charakterisierung von Glyceriden (D. Chapman) . . 56
Spektrophotometrische Bestimmung von Phenol in Lösungen neben Tyrosin, Tryptophan, Histidin und Chymotrypsin (W. Lee und J. H. Turnbull) 56
Phenylendiamindihydrochloride (S. R. Cooper und O. F. Fowlkes) 57
Papierchromatographische Trennung von Tere- und Isophthalsäure (L. V. Golosova) 57
Exakte quantitative Bestimmung von Anthracen (E. Funakubo, Y. Matsumoto und I. Kawanishi; E. Funakubo, Y. Matsumoto und I. Kawanishi; I. Y. Postovski und V. I. Khmelevski; A. F. Titley, J. F. Grove und A. J. Allmand; W. Schmidt). Mit 1 Textabbildung 57

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein (H. Eschmann). Mit 1 Textabbildung 58
Nachweis von Aminosäuren in Branntweinessig und in Essigbakterien (K. G. Bergner und H. R. Petri) 59
Unterscheidung von raffinierten und nicht raffinierten (kaltgepreßten) Olivenölen (E. Lauber) 59
Papierchromatographische Bestimmung von Harnsäure in von Tribolium Castaneum Duv. befallenem Weizenmehl (S. Venkatrao, K. Krishnamurthy, M. Swaminathan und V. Subrahmanyan; E. A. Johnson; P. B. Hawk, B. L. Oser und W. H. Summerson; V. Subrahmanyan, M. Swaminathan, S. V. Pingale und S. B. Kadkol) 60
Bestimmung von Rückständen arsenhaltiger Pflanzenschutzmittel auf Äpfeln (M. Feuersenger; Cassil und Wichmann) 60
Arsenmikrobestimmung in biologischem Material (H. J. Magnuson und E. B. Watson; J. C. Bartlet, M. Wood und R. A. Chapman; T. H. Maren; I. Hoffman und M. Rowsome) 61

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft (G. C. Hands und A. F. F. Bartlett; N. Gandolfo; B. E. Dixon, G. C. Hands und A. F. F. Bartlett; Y. Kobayashi) 61
Apparatur zur Registrierung geringer Mengen Sauerstoff (J. Pierrain) 62
Gasanalytische Bestimmung von Methan in Grubengasen (V. S. Kravčenko, I. E. Birenberg, E. T. Karpov und I. A. Magidson) 62

Seite

Wasseruntersuchung (V. I. Baranov, V. K. Christianov und B. V. Karasev; H. Gundlach, W. Koch und G. Stövesand; E. Jungreis und I. Gedalia; F. Feigl und E. Jungreis) 63
Bestimmung von Aluminium in Bronzen und Messing (B. Alfonsi und M. Bussi) 64
Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in metallischem Beryllium durch Aktivierung mit schnellen Neutronen (R. F. Coleman und J. L. Perkin; R. F. Coleman und J. L. Perkin) 64
Photocolorimetrische Wismutbestimmung in raffiniertem Blei (R. A. Karanov und A. N. Karolev) 65
Colorimetrische Bestimmung von Spuren Selen im Tellur (C. R. Veale) 65
Eisen, Stahl (C. E. A. Shanahan und R. H. Jenkins; A. C. Holler, R. Klinkenberg, C. Friedman und W. K. Aites; A. Seuthe; J. Coulombeau und E. Jaudon; F. Macher; H. Malissa). Mit 1 Textabbildung 66
Ultramikromengen von Silber in Platinschwamm (D. F. C. Morris und R. A. Killick) 67
Pentaboranbestimmung (A. F. Žigač, E. B. Kazakova und R. A. Kigel) . . . 68
Bestimmung von Antimon und Arsen im Elektrodenschlamm der Kupferelektrolyse (A. N. Polukarov und O. K. Seljanina) 69
Schnellmethode zur spektroskopischen Bestimmung der Seltenen Erden in Monaziten und Cerverbindungen (O. Brieux de Mandirola) 69
Bestimmung des Säureäquivalents von Natriumtonmineralien (A. Buzágh und F. Szántó) 69
Flammenphotometrische Bestimmung von Lithium und Caesium in Erzen mit einem integrierenden Gerät (N. S. Poluektov, M. P. Nikonova und S. E. Grinzajd) 70
Volumetrische Uranbestimmung in hochgradigen Erzen und Oxydkonzentraten (T. W. Steele) 70
Flammenphotometrische Analyse von Erdalkalioxydkathoden (E. Pungor und A. J. Hegedüs) 71
Untersuchung von Eisenkoks (F. Marion; F. Marion; F. Marion und J. Aubry) 71
Acidität der Oberfläche von Silicaten und Alumosilicaten (J. J. Fripiat, G. Vancompernolle und A. Servais) 71
Trennung und Bestimmung kleiner Mengen von vier- und sechswertigem Selen in Tellursäure (C. R. Veale; C. R. Veale) 72
Anwendung der Rundfilterchromatographie als Ergänzungsmittel zur fraktionierten Destillation bei der Zerlegung der Phenolfraktion eines Braunkohlenschwelteers (E. Terres und F. A. Bull; F. Cramer; H. Toepsch) 72
Carbonatbestimmung in Böden nach C. J. Schollenberger (J. H. Watkinson; J. H. Watkinson; J. H. Watkinson). Mit 1 Textabbildung 73
Analyse synthetischer Fettsäuren (A. Seher) 73
Bestimmung radioaktiver Spaltprodukte von Atombomben in Pflanzen (F. Scheffer und F. Ludwieg) 74
Bestimmung des Calciums in pflanzlichem Material (D. J. David; D. J. David) 75
Zusammensetzung der Fettsäuren des Samenöls des abessinischen Meerkohles (H. Niewiadomski, B. Drozdowski und W. Zwierzykowski; H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch) 75
Quantitative Bestimmung von ε-Caprolactam (L. Márkus und A. Kayser) 76
Quantitative Mikrobestimmung von Diphenyl in Einwickelpapier (A. Rajzman) 76

Seite

4. Analyse von biologischem Material

Aminosäuren (W. A. Vincent; M. Štefl, J. Tulach und A. Sovová; Li-Chun Chen, Chung-Yen Wang und Chao-Wen Shen; K. R. L. Mansford, A. Jones und S. M. Burns; S. Udenfriend und J. R. Cooper; B. B. Brodie und S. Udenfriend; Kapeller, Adler und Kuhn; L. Dickinson; A. Jones und S. M. Burns; M. J. Horn, D. B. Jones und A. E. Blum; R. J. Thibert und R. M. Ottenbrite; C. H. Brieskorn und H.-W. Berg; Y. Kott und N. Lichtenstein) 76

Bestimmung des Gesamtproteins und des γ-Globulins in der Rückenmarksflüssigkeit bei Nervenerkrankungen (N. M. Papapoulos, W. C. Hess, D. O'Doherty und J. E. McLane; O. Folin und V. Ciocalteau) 79

Messung der UV-Spektren von Serumproteinen (R. D. Strickland, P. A. Mack, T. R. Podleski und W. A. Childs; R. D. Strickland, P. A. Mack, F. T. Gurule, T. R. Podleski, O. Salome und W. A. Childs) 80

Auftrennung von Phosphopeptiden aus enzymatischen Caseinhydrolysaten (J. Schormüller, K. Lehmann und H.-D. Belitz; C. H. Fiske und Y. Subbarow; W. W. Umbreit, R. G. Burris und J. F. Stauffer). 80

Uetikon

KOMPLEXONE®

sind unentbehrliche Helfer im modernen analytischen Laboratorium.
Sie wurden zuerst nur für die Bestimmung der Wasserhärte eingesetzt. Heute sind maßanalytische Methoden für die meisten chemischen Elemente bekannt. Sie haben sich auch in vielen Analysenmethoden zur Maskierung störender Substanzen bewährt.
Die für analytische Zwecke verwendeten AeDTA-Substanzen werden unter den Schutzmarken KOMPLEXON und COMPLEXONE in Europa durch die Firma

SIEGFRIED AG, ZOFINGEN
(Schweiz)

und ihre Vertretungen und in den USA durch verschiedene weitere Lizenznehmer in den Handel gebracht.

CHEMISCHE FABRIK UETIKON
UETIKON AM SEE (SCHWEIZ)

Schweizerische und internationale Schutzmarken
Schweizerisches Patent 245'126 und andere Patente

Einführung in die Physik

Von Robert Wichard Pohl,
em. Professor der Physik an der Universität Göttingen

Zweiter Band

Elektrizitätslehre

17., veränderte und ergänzte Auflage
Mit 575 Abbildungen. VIII, 342 Seiten
Gr.-8°. 1960. Ganzleinen DM 29,80

INHALTSÜBERSICHT

Ladungen und Felder · Materie in den Feldern und Mechanismus der Leitungsströme · Atomkerne, Relativitätsprinzip und Elementarteilchen · Elektrische und magnetische Eigenschaften fester Körper · Anhang · Sachverzeichnis.

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Aus dem Eduard Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Bestimmung kleiner Molybdängehalte in Wolfram und Wolframverbindungen

Von

H. Buss, H.W. Kohlschütter und S. Miedtank

Mit 7 Textabbildungen

(Eingegangen am 29. Juni 1960)

Wegen der Ähnlichkeit der Elemente Wolfram und Molybdän wird praktisch jeder chemische Nachweis von Molybdän durch Wolfram gestört. Systematische Untersuchungen haben gezeigt, daß die quantitative Molybdänbestimmung in Systemen, die Molybdän und Wolfram im Verhältnis 1 : 1 enthalten, gerade noch möglich ist. Bei kleineren Molybdängehalten ist die Abtrennung des Molybdäns vor der quantitativen Bestimmung notwendig. Diese Abtrennung gelingt mit einfachen und bekannten chemischen Reaktionen, wenn die entsprechende Arbeitstechnik für kleine Stoffmengen angewendet wird.

Abtrennung von Molybdän aus Natriumwolframat

Die wäßrige Lösung von Natriumwolframat wird mit überschüssiger Weinsäure versetzt. Es bildet sich ein löslicher, sehr stabiler Komplex des Wolframs[7]. Der entsprechende Molybdänkomplex ist weniger stabil. Aus ihm kann mit Schwefelwasserstoff unter Druck Molybdän als Molybdänsulfid gefällt werden. Der Schwefelwasserstoff wird aus Thioacetamid erzeugt[5]. Die Anwendung von Thioacetamid hat den Vorteil, daß durch reichliche Zugabe von Thioacetamid eine praktisch unbegrenzte Menge von Schwefelwasserstoff in einem geschlossenen Rohr erzeugt werden kann. Außerdem sind die so erhaltenen Niederschläge kompakt; sie können leicht filtriert, zentrifugiert und ausgewaschen werden.

Da die absolute Menge an Molybdänsulfid, die bei üblichen Einwaagen anfällt, nur wenige Mikrogramme beträgt, ist die Handhabung des Niederschlags erschwert. Es ist daher zweckmäßig, Antimon als Spurenfänger zu benutzen. Durch vorherigen Zusatz von 2 mg Kaliumantimonat wird die Menge an sulfidischem Niederschlag erheblich vermehrt und seine Aufarbeitung erleichtert.

Die Druckfällung liefert einen Niederschlag, der aus Molybdänsulfid (MoS_3 bzw. $MoS_2 + S$) und Antimonsulfid besteht. Er kann durch

Filtration oder durch Zentrifugieren von der Lösung abgetrennt werden. Bei der Abtrennung durch Filtration empfiehlt sich die Verwendung einer Hahnschen Nutsche, die bei kernchemischen Arbeiten üblich ist (vgl. Abb. 1).

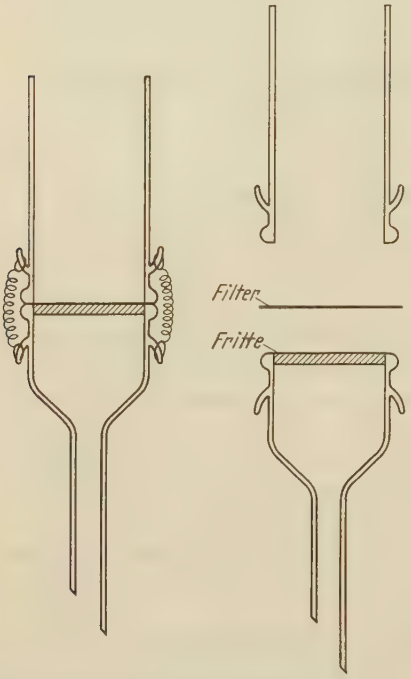


Abb. 1. Hahnsche Nutsche

Abtrennung von Molybdän aus Calciumwolframat

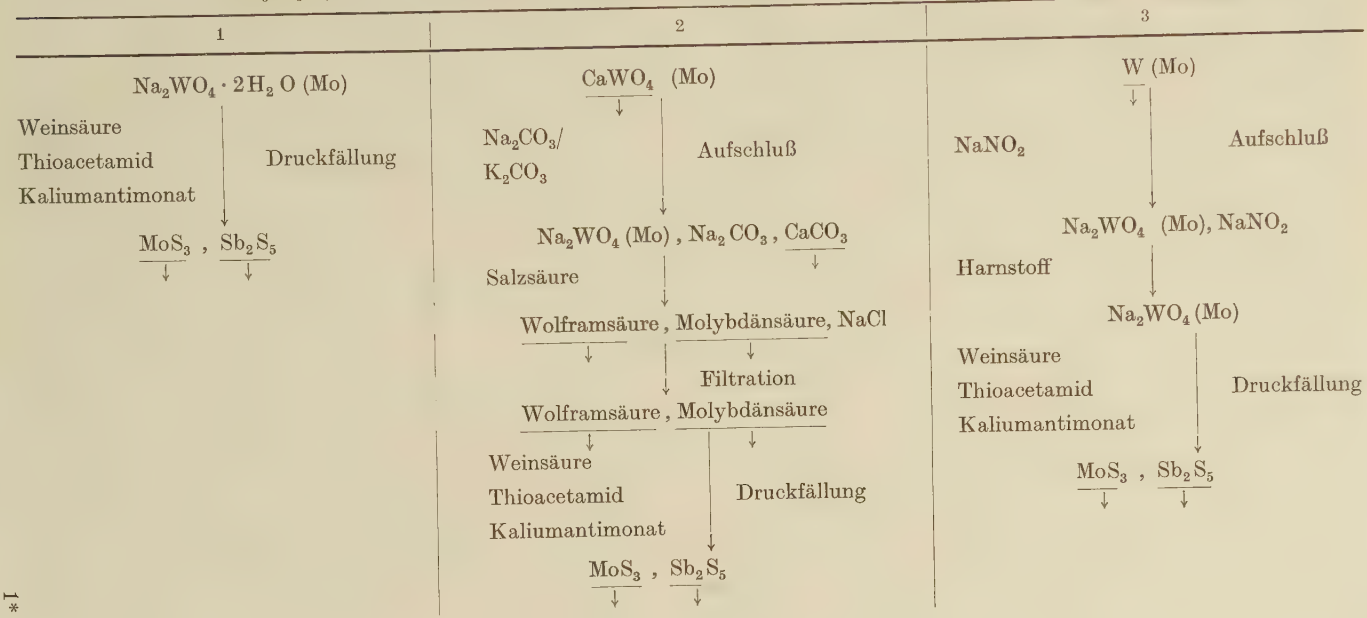
Calciumwolframat ist in Wasser unlöslich. Daher muß dem Abtrennungsverfahren für Molybdän ein Aufschluß vorausgehen. Unter den verschiedenen Aufschlußmöglichkeiten hat sich der Natriumcarbonataufschluß bewährt. Bei einem Gewichtsverhältnis von Calciumwolframat zu Natriumcarbonat wie 1 : 2 verläuft der Aufschluß glatt und störungsfrei, wenn für kurze Aufschlußdauer gesorgt wird. Dies läßt sich dadurch erreichen, daß eine Platinschale mit dem eingewogenen Stoffgemisch in einen vorher auf 1000° C aufgeheizten elektrischen Ofen gestellt wird. Nach wenigen Minuten entsteht ein klarer Schmelzfluß; der Aufschluß ist dann beendet. Längere Aufschlußzeiten führen zu blauen Schmelzen.

Nach dem Erkalten wird die Schmelze pulverisiert, in Wasser gelöst und vom festen Calciumcarbonat abfiltriert. Das alkalische Filtrat wird mit Salzsäure neutralisiert und angesäuert. Dabei fällt Wolframsäure aus; sie absorbiert die geringen Mengen Molybdänsäure quantitativ. Die Wolframsäure wird durch Filtration von dem durch die Neutralisation in großer Menge entstandenen Natriumchlorid abgetrennt und sofort wieder in Weinsäure gelöst. Aus der weinsauren Lösung kann Molybdän mit Schwefelwasserstoff unter Druck bei Anwesenheit von Antimon als Spurenfänger quantitativ abgeschieden werden.

Abtrennung von Molybdän aus Wolframmetall

Der Molybdängehalt von Wolframmetall kann ebenfalls nach dem angegebenen Verfahren abgetrennt werden. Der Aufschluß des Metalls erfolgt in einer Natriumnitrit-Schmelze. Der erkaltete Schmelzkuchen löst sich quantitativ im Wasser. Nach Entfernung des überschüssigen

Tabelle 1. *Arbeitsgänge für die Abtrennung von Molybdän aus Natriumwolframat, Calciumwolframat und Wolframmetall*



Nitrits durch Umsatz mit Harnstoff wird Molybdän in Anwesenheit von Weinsäure als Komplexbildner und Antimon als Spurenfänger mit Thioacetamid quantitativ abgetrennt.

Eine Übersicht über die Arbeitsgänge für die Abtrennung von Molybdän aus löslichem Natriumwolframat, unlöslichem Calciumwolframat und Wolframmetall enthält das Schema in Tab. 1.

Colorimetrische Bestimmung des Molybdäns

Die colorimetrische Bestimmung von Molybdän ist nach verschiedenen Verfahren möglich. Für die spezielle Aufgabe, nach der Abtrennung vom Wolfram kleine Molybdänmengen zu bestimmen, wurde das Dithiolverfahren und das Thiocyanatverfahren nochmals geprüft.

Der Niederschlag, der bei der Druckfällung entsteht, muß zur colorimetrischen Molybdänbestimmung oxydativ aufgearbeitet werden. Zwei Möglichkeiten wurden untersucht. Die Behandlung des Niederschlags mit Königswasser und anschließend mit wasserstoffperoxydhaltigem Ammoniak ist zwar genau, aber zeitraubend. Ebenso genau, aber sehr schnell, ist der Peroxydaufschluß in der Parr-Mikrobombe bei Verwendung von Äthylenglykol als Brennstoff. Dabei werden Molybdänsulfid zu Natriummolybdat und Antimonpentasulfid zu Natriumantimonat oxydiert. Nach Verkochen des Wasserstoffperoxyds ist die Aufschlußlösung unmittelbar zur colorimetrischen Molybdänbestimmung verwendbar.

Dithiolverfahren

Toluol-3,4-dithiol bildet mit wäßrigen Molybdat- und Wolframatlösungen Niederschläge[1,3,6,8,10]. Über die Struktur dieser Komplexverbindungen liegen Mitteilungen vor[3,6]. Die Molybdändithiolverbindung

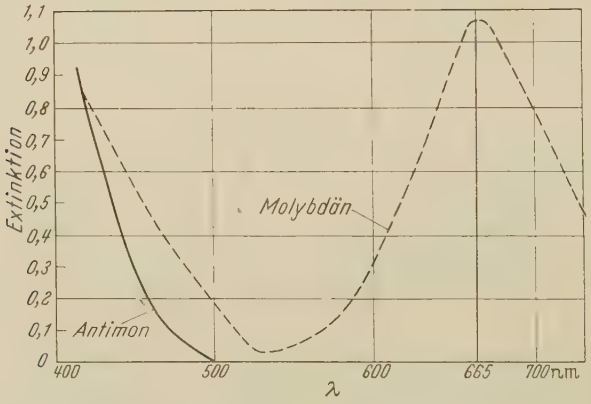


Abb. 2. Absorptionskurven der Dithiolkomplexe des Molybdäns und Antimons

ist grün; sie kann leicht mit organischen Lösungsmitteln, insbesondere Chloroform, extrahiert werden. Auch Natriumantimonat bildet einen

extrahierbaren Dithiolkomplex. Antimon jedoch stört die Molybdänbestimmung nicht, wenn die Extinktion bei $\lambda = 665$ nm gemessen wird.

Abb. 2 enthält die Absorptionskurven der Dithiolkomplexe des Molybdäns und des Antimons in Chloroform als Lösungsmittel. Die Extink-

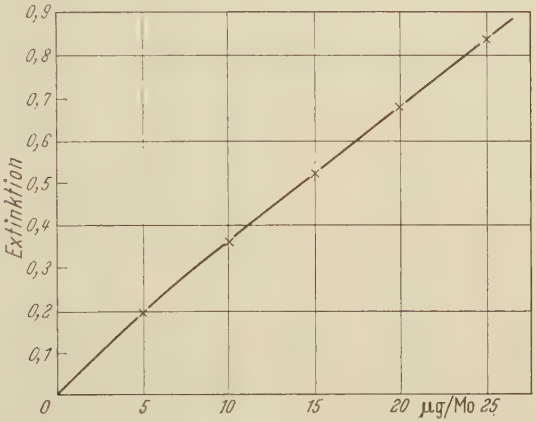


Abb. 3. Eichkurve zur Molybdänbestimmung nach dem Dithiolverfahren

tionen wurden unter Verwendung des Elko II der Fa. Carl Zeiss diskontinuierlich, d. h. mit verschiedenen Filtern gemessen. In der Abb. 3 ist die Eichkurve für den Bereich von Null bis 25 μg Molybdän wiedergegeben. Die einzelnen Extinktionswerte waren gut reproduzierbar. Der Fehler betrug maximal 1,5% bezogen auf den Wert der gemessenen Extinktionen. Eine Zeitabhängigkeit der Meßwerte wurde nicht gefunden.

Thiocyanatverfahren

Wäßrige Molybdatlösungen geben auf Zusatz von Ammoniumrhodanid und darauf folgender Reduktion mit verschiedenen Reduktionsmitteln in salzsaurer Lösung eine intensive Rotfärbung. Die gefärbte Verbindung ist ein Thiocyanatkomplex des fünfwertigen Molybdäns[2]; sie kann mit organischen Lösungsmitteln, insbesondere mit Tetrachlorkohlenstoff-Isoamylalkoholgemischen extrahiert werden[4,9,11].

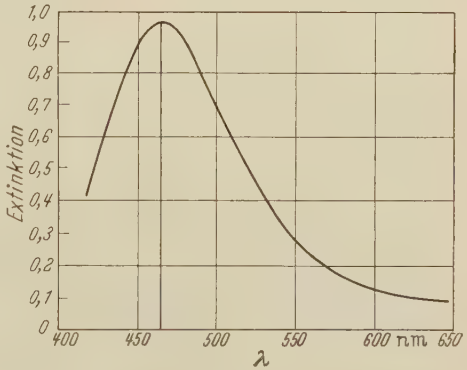


Abb. 4. Absorptionskurve des Thiocyanatkomplexes des Molybdäns

Abb. 4 enthält die Absorptionskurve des Thiocyanatkomplexes des Molybdäns, gemessen im Gemisch Tetrachlorkohlenstoff-Isoamylalkohol. Auch hier wurden die Extinktionswerte unter Verwendung des Elko II gemessen. Das Maximum der Extinktion lag bei $\lambda = 465$ nm. Die Zeitabhängigkeit der Extinktion mußte beachtet werden; vgl. dazu Abb. 5. Die Änderung der Extinktionswerte mit der Zeit war nicht nur durch die sich ändernde Farbstärke des Molybdän-Thiocyanat-Komplexes bedingt; sie beruhte in erster Linie auf der langsamen Trennung der beiden Phasen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff-Isoamylalkohol; bei der Phasentrennung traten kleine Blasen in der organischen Mischphase auf. Die Extinktion konnte erst nach 80 min gemessen werden; dann blieb sie mindestens 24 Std konstant.

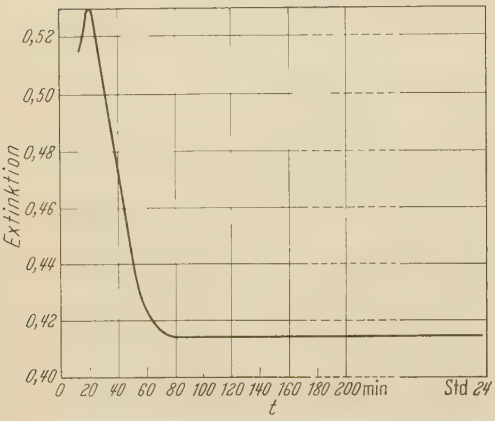


Abb. 5. Zeitabhängigkeit der Extinktion des Thiocyanatkomplexes des Molybdäns

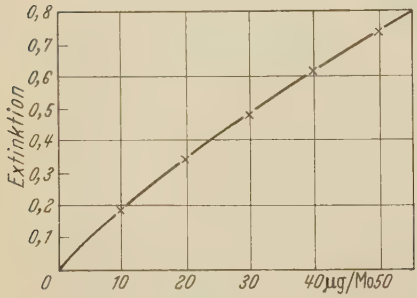


Abb. 6. Eichkurve zur Molybdänbestimmung nach dem Thiocanatverfahren

In der Abb. 6 ist die Eichkurve für den Bereich von 0—50 µg Molybdän wiedergegeben. Die einzelnen Extinktionswerte waren im Bereich von 15—50 µg besser reproduzierbar als im Bereich von 0—15 µg. Der Maximalfehler betrug im Bereich von 0—15 µg bis zu 8%, im Bereich von 15—50 µg bis zu 3% bezogen auf den Wert der gemessenen Extinktionen. Antimon störte die Bestimmung des Molybdäns nicht.

Vergleicht man die Reproduzierbarkeit der Meßwerte, die Steilheit der Eichkurven und den Zeitbedarf der beiden Verfahren, dann ist das Dithiolverfahren vorzuziehen.

Arbeitsvorschriften

Abtrennung von Molybdän aus Natriumwolframat

Reagentien. *Weinsäure*, fest und in gesättigter wäßriger Lösung. *Thioacetamid*, fest und jeweils frisch hergestellte 2%ige wäßrige Lösung. *Kalium-hexahydroxoantimonat*, $K[Sb(OH)_6]$, E. Merck, fest und in wäßriger Lösung: 0,432 g/100 ml = 2 mg Sb/1 ml. *Schwefelwasserstoffwasser*, gesättigt.

Ausführung. Von der Natriumwolframatprobe werden je nach dem Molybdängehalt 0,2 und 1,0 g, von reineren Proben auch mehr eingewogen. Für Doppel- oder Mehrfachbestimmungen macht man höhere Einwaagen in kleine Meßkolben (z. B. 50 ml oder 100 ml) und verwendet vom Inhalt aliquote Teile (5 oder 10 ml) für die Analyse. Die Beschreibung des folgendes Arbeitsganges bezieht sich auf eine Einwaage von 1,0 g Natriumwolframat.

In kleinen Bombenrohren aus Jenaer Glas von ungefähr 1 mm Wandstärke werden durch den Trichter (Abb. 7a) eingegeben: 1,0 g Natriumwolframat gelöst in 5 ml Wasser, 2 ml gesättigte Weinsäurelösung, 1 ml Thioacetamidlösung und

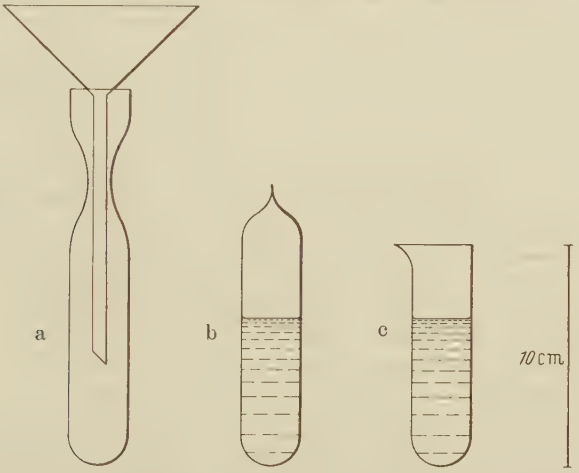


Abb. 7a—c. Glasbombe zur Fällung von Molybdänsulfid unter Druck

1 ml Kaliumantimonatlösung. Nach dem Einfüllen wird die Bombe durch Abziehen ihres offenen Endes verschlossen (Abb. 7b); anschließend wird sie 1—2 Std lang im siedenden, geschützten Wasserbad erhitzt. Der entstehende sulfidische Niederschlag hat bei sehr reinen Natriumwolframatpräparaten die orangerote Farbe des Antimonpentasulfids. Bei zunehmenden Gehalten an Molybdänsulfid wird er immer dunkler. Schon an der Farbe des Niederschlags läßt sich bei einiger Erfahrung der Molybdängehalt der Probe abschätzen. Nach dem Abkühlen der Bombe wird zunächst ihre Spitze, dann der ausgezogene Teil glatt abgesprengt. Mit einem Gebläsebrenner wird ein kleiner Ausguß geformt (Abb. 7c).

Bei der quantitativen Abtrennung der geringen Niederschlagsmengen durch Filtration ist die Verwendung einer Hahnschen Nutsche vorteilhaft (Abb. 1, S. 2); sie wird nach dem Auswaschen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoffwasser auseinandergenommen; der obere Teil, an dem immer geringe Mengen Niederschlag hängen bleiben, kann mit wenig nassem Filtrierpapier ausgewischt werden.

Abtrennung von Molybdän aus Calciumwolframat

Reagentien. *Eutektisches Aufschlußgemisch* Na_2CO_3/K_2CO_3. *Weinsäure*, verdünnte wäßrige Lösung, hergestellt durch Verdünnen der gesättigten Lösung 1:3. Halbkonzentrierte *Salzsäure*. Etwa 2 m Salzsäure.

Ausführung. Die Abtrennung des Molybdäns aus Calciumwolframat wird hier für eine Einwaage von 1 g beschrieben. Die Einwaage richtet sich nach dem Molybdängehalt; sie kann höher sein. Wenn sie 10 g übersteigt, dann wird die Durchführung des Aufschlusses erschwert.

1 g Calciumwolframat wird mit 2 g des eutektischen Aufschlußgemisches Na_2CO_3/K_2CO_3 in einer Platinschale mit einem Glasstab vermischt. Die Platinschale wird in einen elektrischen Ofen gestellt, der schon vorher auf 1000° C aufgeheizt war. Durch ein Loch im Deckel des Ofens wird das Stoffgemisch beobachtet; wenn sich (nach wenigen Minuten) eine klare Schmelze gebildet hat, dann ist der Aufschluß beendet. Die Schale wird sofort aus dem Ofen genommen und durch Einstellen in kaltes Wasser abgeschreckt. Die Schmelze reißt beim Erstarren in einzelne Brocken auf, die in einer Reibschale pulverisiert werden. In der Platinschale bleiben nur geringe Reste zurück, die mit heißem Wasser ausgelaugt werden können. Das pulverisierte Aufschlußgemisch wird mit 25—30 ml Wasser unter Rühren $^1/_4$ Std lang gekocht (Magnetrührer mit eingebauter Heizplatte) und mit dem Waschwasser aus der Platinschale vereinigt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und mit wenig Wasser nachgewaschen. Der unlösliche Niederschlag von Calciumcarbonat soll rein weiß und bis auf einen vernachlässigbaren kleinen Rest in warmer verdünnter Essigsäure löslich sein.

Zur Abtrennung der Alkalisalze wird die Lösung des Aufschlußgemisches mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert. Der ausfallende Niederschlag besteht aus Wolframsäure; an ihr ist die Molybdänsäure quantitativ adsorbiert. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen; er wird dadurch frei von Alkalisalzen. Unmittelbar anschließend wird der Niederschlag in 20 ml der schwach erwärmten, verdünnten Weinsäurelösung gelöst, ehe er durch Alterung unlöslich wird. Aus dieser weinsauren Lösung kann Molybdän als Molybdänsulfid durch Druckfällung abgeschieden werden.

Abtrennung von Molybdän aus Wolframmetall

Die Wolframprobe (z. B. 1,0 g) wird in einem Porzellantiegel mit der zweieinhalbfachen Menge an festem Natriumnitrit vermischt und erhitzt. Bei diesem Mischungsverhältnis wird das Wolframmetall quantitativ aufgeschlossen. Eine Zerkleinerung der Probe ist nicht notwendig; sogar Einwaagen, die aus einem größeren Metallstück bestehen, reagieren in kurzer Zeit. Die Reaktion ist stark exotherm; der Tiegel muß durch einen Deckel verschlossen werden. Die erkaltete Schmelze wird mit etwa 30 ml Wasser ausgelaugt; sie löst sich quantitativ zu einer schwach alkalischen Lösung. Sie wird mit wenigen Tropfen verdünnter (etwa 2 m) Salzsäure neutralisiert und mit 4 ml der gesättigten Weinsäurelösung versetzt. Dabei entweichen nitrose Gase. In der weinsauren Lösung wird die überschüssige salpetrige Säure durch Zugabe von festem Harnstoff entfernt. Anschließend kann Molybdän als Molybdänsulfid durch Druckfällung abgeschieden werden.

Aufarbeitung von Molybdänsulfid

Der Niederschlag von Antimonsulfid und Molybdänsulfid wird mit dem anhaftenden Filtrierpapier zunächst auf einem Uhrglas (Aufschluß mit Natriumperoxyd) bzw. in einem kleinen Tiegel (Aufschluß mit Königswasser) bei 100° C im Trockenschrank getrocknet. Anschließend wird er oxydativ aufgeschlossen. Dazu wurden 2 verschiedene Verfahren benutzt.

a) Oxydation mit Königswasser. Das Filter mit dem Niederschlag wird in einem kleinen Tiegel hoher Form vorsichtig verascht. Dabei darf wegen der Flüchtigkeit der Molybdänoxyde die Temperatur nicht über 450° C steigen. Der Rückstand wird in 1—2 ml Königswasser aufgelöst und unter einem Oberflächenverdampfer aus Quarz zur Trockne eingedampft. Nach Zugabe von 1—2 ml verdünnter (2 m) Ammoniaklösung und einigen Tropfen 30%igem Perhydrol wird wiederum zur Trockene eingedampft, schließlich mit 5 ml Wasser aufgenommen. Der Rückstand ist bis auf geringe Kohlenstoffreste in Wasser löslich. In der wäßrigen Lösung kann das Molybdän colorimetrisch bestimmt werden.

b) Oxydation mit Natriumperoxyd. Der oxydierende Aufschluß mit Natriumperoxyd wird in einer Parr-Mikrobombe (etwa 10 ml Inhalt) vorgenommen. Dieses Verfahren ist eleganter als die Oxydation mit Königswasser und wasserstoffperoxydhaltigem Ammoniak. Die Reaktion verläuft schneller und hat den Vorteil, daß keine Verluste durch Verspritzen der Substanz auftreten können, wie das beim Eindampfen einer Lösung im offenen Tiegel unter Umständen möglich ist.

Der getrocknete Niederschlag von Antimon- und Molybdänsulfid wird mit dem Filtrierpapier in die Mikrobombe gebracht und mit wenig wasserfreier Soda abgedeckt. Nach Zugabe von etwa 1 g Äthylenglykol wird die Bombe fast bis zum oberen Rand mit Natriumperoxyd gefüllt. Die Bombe wird verschlossen und im Schutzgehäuse mit Hilfe eines Mikrobrenners gezündet. Nach Abkühlung in kaltem Wasser wird sie geöffnet; der Inhalt ist in wenig Wasser glatt löslich. Um Störungen bei der Durchführung der colorimetrischen Molybdänbestimmung zu vermeiden, muß alles Wasserstoffperoxyd aus der Lösung entfernt werden. Dazu läßt man die Lösung unter ständigem Rühren (Magnetrührer mit eingebauter Heizplatte) etwa 10 min lang schwach sieden. Die Neutralisation erfolgt durch konzentrierte Salzsäure, die unter Rühren tropfenweise zugegeben wird. Zur Erkennung des Neutralisationspunktes werden einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zugegeben. Nach der Neutralisation ist die wäßrige Lösung unmittelbar zur colorimetrischen Bestimmung des Molybdäns verwendbar.

Colorimetrische Bestimmung des Molybdäns

a) Dithiolverfahren. *Reagentien: Toluol-3,4-dithiol,* fest in abgeschmolzenen Ampullen und in Lösung: 1 g Toluol-3,4-dithiol wird in 300 ml einer 1%igen Natronlauge aufgelöst. Zur Konservierung werden 5 ml Thioglykolsäure zugesetzt. Die Lösung muß im Eisschrank aufbewahrt werden; sie ist auch dann nur begrenzt haltbar. *Chloroform,* frisch destilliert. 25%ige *Schwefelsäure.* 85%ige *Phosphorsäure. Ammoniummolybdat,* $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, E. Merck.

In einem geeigneten Schüttelzylinder wird die neutrale, molybdathaltige Lösung mit 4 ml Schwefelsäure und 3 Tropfen Phosphorsäure versetzt und mit Wasser auf 20 ml verdünnt. Anschließend werden 2 ml der Dithiollösung zugesetzt. Nach einer Wartezeit von 15 min werden genau 6,0 ml Chloroform zur Extraktion des Molybdändithiolkomplexes zugesetzt. Die Phasentrennung erfolgt sehr schnell. Durch einmalige Extraktion wird der grüne Molybdändithiolkomplex quantitativ in die organische Phase übergeführt, die als untere Phase sehr leicht in die Küvette abgelassen werden kann. 6,0 ml Chloroform reichen gerade für die Füllung einer Küvette von 1 cm Länge. Die Extinktion des Extraktes wird mit Hilfe des Elko II unter Verwendung des Filters J 66,5 ($\lambda = 665$ nm) gegen eine mit reinem Chloroform gefüllte Küvette gemessen.

Zur Aufnahme von Eichkurven wurde das beschriebene Extraktionsverfahren auf wäßrige Ammoniummolybdatlösungen bekannten Gehaltes angewendet.

b) Thiocyanatverfahren. *Reagentien: Tetrachlorkohlenstoff,* frisch destilliert. *Isoamylalkohol,* frisch destilliert. *Gemisch aus Tetrachlorkohlenstoff und Isoamylalkohol* im Gewichtsverhältnis 1:1, D 1,19. *Ammoniumthiocyanat,* fest und wäßrige 3,0 m Lösung. *Zinn(II)-chlorid,* fest und 10%ige Lösung in konzentrierter Salzsäure.

In einem geeigneten Schüttelzylinder wird die neutrale, molybdathaltige Lösung mit genau 6,0 ml des Gemisches von Isoamylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff, 2,0 ml der Ammoniumthiocyanatlösung und nur *einem* Tropfen der frischen Zinn(II)-chloridlösung versetzt. Anschließend wird 2 min lang geschüttelt. Die Phasentrennung erfolgt sehr langsam und erfordert eine Wartezeit von mindestens 90 min. Nach der Wartezeit wird die untere Phase in die Küvette abgelassen. Die

Extinktion wurde mit Hilfe des Elko II unter Verwendung des Filters S 47 ($\lambda = 465$ nm) gegen eine mit reinem Tetrachlorkohlenstoff-Isoamylalkoholgemisch gefüllte Küvette gemessen.

Zur Aufnahme von Eichkurven wurden wäßrige Ammoniummolybdatlösungen bekannten Gehaltes gleichartig behandelt.

Ergebnisse

Das Arbeitsverfahren zur Abtrennung und anschließenden Bestimmung von Molybdänspuren wurde auf Natriumwolframat ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$), Calciumwolframat ($CaWO_4$) und Wolframmetall angewendet. Es

Tabelle 2. *Molybdängehalte in Natriumwolframatpräparaten*

Präparat	Einwaage [mg]	µg Mo/g Na_2WO_4
1	393,1	74,6
1	791,0	74,0
2	417,1	49,2
2	793,8	52,3
3	639,2	4,1
3	639,2	4,0

Tabelle 3. *Molybdängehalte in Calciumwolframatpräparaten*

Präparat	Einwaage [g]	µg Mo/g $CaWO_4$
1	10	0,46
1	10	0,44
2	10	0,51
2	10	0,49
3	10	1,11
3	10	1,08

kann sicherlich auch auf weitere Wolframpräparate angewendet werden. Es hat sich bei Serienbestimmungen bewährt. Für Handelspräparate von Natriumwolframat, Calciumwolframat und „spektralreinem" Wolframmetall wurden Analysenwerte gefunden, die in den Tab. 2—4 für einige Beispiele zusammengestellt sind.

Tabelle 4. *Molybdängehalt in spektralreinem Wolframmetall*

Einwaage [mg]	µg Mo/g W
212,9	26,2
212,9	27,1
190,3	26,8
190,3	28,4

Kontrolle des Trennverfahrens

a) Zusatz von Molybdän zu reinem Calciumwolframat. 2 g eines besonders reinen Calciumwolframatpräparates, das keinen Molybdängehalt erkennen ließ, wurden vor dem Aufschluß mit einer wäßrigen Lösung von Ammoniummolybdat, die genau 30 µg Molybdän enthielt, zur Trockne eingedampft. Das jetzt angewandte Trennungsverfahren ergab 29,6 µg Molybdän.

b) Zusatz von Molybdän zu Wolframmetall. Ein Stück Wolframmetall, das 10,2 µg Mo enthielt, wurde in einen Porzellantiegel eingewogen. Vor dem Natriumnitritaufschluß wurde in demselben Tiegel eine Lösung von Ammoniummolybdat, die genau 10 µg Molybdän enthielt, eingedampft. Das jetzt angewandte Trennungsverfahren ergab 19,6 µg Molybdän.

Die Leistungsfähigkeit des Trennungsverfahrens

Der erfaßbare Molybdängehalt hängt von der möglichen Einwaage der Präparate ab. Beispiele dazu enthält die Tab. 5.

Die Höchsteinwaagen, die noch bequem zu handhaben sind, betragen für Natriumwolframat 50 g, für Calciumwolframat 10 g und für Wolframmetall 10 g. Bei diesen Einwaagen sind in Natriumwolframat noch

Tabelle 5. *Die Leistungsfähigkeit des Trennverfahrens*

Präparat	Einwaage g	bestimmbare Mo-Menge %	bestimmbare Mo-Menge ppm	Extinktion
$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	50	$5 \cdot 10^{-6}$	0,05	0,12
$CaWO_4$	10	$2 \cdot 10^{-5}$	0,2	0,09
W	10	$2 \cdot 10^{-5}$	0,2	0,09

$5 \cdot 10^{-6}$ % (0,05 ppm), in Calciumwolframat noch $2 \cdot 10^{-5}$ % (0,2 ppm) und in Wolframmetall noch $2 \cdot 10^{-5}$ % (0,2 ppm) Molybdän bestimmbar. In der Tab. 5 sind die Extinktionswerte aufgenommen, die zu diesen Molybdängehalten gehören; sie sind noch gut meßbar.

Zusammenfassung

Es wird eine chemische Methode beschrieben, mit der kleine Molybdängehalte in Wolframmetall und Wolframverbindungen bestimmt werden können. Molybdän wird vom Wolfram getrennt durch Fällung mit Thioacetamid unter Druck; dabei wird Wolfram durch Weinsäure komplex in Lösung gehalten. Nach dem Aufschluß des Sulfidniederschlages wird Molybdän colorimetrisch bestimmt. Quantitativ erfaßt wurden dabei Molybdängehalte bis zu 10^{-5} % (0,1 ppm) bezogen auf die Einwaage.

Literatur

[1] Allen, S. H., u. M. B. Hamilton: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 483 (1952); vgl. diese Z. **141**, 235 (1954). — [2] Babko, A. K.: Ž. obšč. Chim. **17**, 642 (1947). — [3] Bickford, C. F., W. S. Jones u. J. S. Keene: J. Amer. pharmac. Assoc. **37**, 255 (1948). — [4] Crouthamel, C. E., u. C. E. Johnson: Analyt. Chemistry **26**, 1284 (1954); vgl. diese Z. **145**, 224 (1955). — [5] Flaschka, H.: diese Z. **133**, 103 (1951). — Flaschka, H., u. H. Jakobljevich: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 356 (1950); vgl. diese Z. **132**, 281 (1951). — [6] Gilbert, jr., T. W., u. E. B. Sandell: J. Amer. chem. Soc. **82**, 1087 (1960). — [7] Grossmann, H., u. H. Pötter: Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 3874 (1905). — [8] Jeffery, P. G.: Analyst **82**, 558 (1957); vgl. diese Z. **162**, 160 (1958). — [9] Johnson, C. M., u. T. H. Arkley: Analyt. Chemistry **26**, 572 (1954); vgl. diese Z. **144**, 239 (1955). — [10] Machlan, L. A., u. J. L. Hague: J. Res. nat. Bur. Standards **59**, 415 (1957). — [11] Sandell, E. B.: Colorimetric Determinations of Traces of Metals, 3. Auflage, New York u. London, 1959.

Dr. H. Buss,
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Chemistry Department, Assiut University, Assiut, Egypt, U.A.R.

Low Temperature Oxidation of Oxalic Acid with Potassium Permanganate

By

I. M. Issa, A. A. El-Aasser and M. M. El-Merzibani

(Received July 5, 1960)

Sodium oxalate is known to be one of the best primary standards for permanganate. The titration is usually performed in hot solutions at 60° C in order to accelerate the reaction between the permanganate and the oxalate ions. Care, however, should be taken to prevent the temperature from exceeding 60° C otherwise decomposition of oxalic acid may occur leading to erroneous results. A cold titration if it can be made should be more preferable especially for students in large classes where thermometers are not always available. The method will be equally as important in research work and routine analysis. The aim of the present investigation is to develop a procedure for the cold titration of oxalic acid by potassium permanganate.

Experimental

Solutions. a) Potassium permanganate solutions (0.1057, 0.1278 and 0.1298 N) were prepared by a method similar to that of Stamm[4] and standardised according to the procedure of Fowler and Bright[1] by the aid of sodium oxalate of grade A.R.

b) Oxalic acid solution (0.0920, 0.0799 and 0.0875 N) were prepared from the A.R. product and their normalities checked by titration with the above permanganate solutions.

c) Solutions of catalytic agents including copper(II), silver, zinc, cadmium, mercury(II), and manganese(II) were prepared by dissolving the pure respective salt in twice distilled water.

All solutions were prepared using twice distilled water.

Discussion and Results

The reaction involving oxidation of oxalic acid into CO_2 can be represented by the following equation:

$$H_2C_2O_4\,(aq) = 2CO_2 + 2H^+ + 2e$$

for which the redox potential of the Ox^{2-}/CO_2 system in acid solutions amounts to -0.49 V[3]. From this potential it should be relatively easy to oxidise oxalic acid to carbon dioxide, with a suitable oxidant, yet with a powerful oxidising agent as a permanganate, the reaction is not rapid at room temperature. Even if the oxidation is performed at 60° C an incubation period is necessary at the beginning of the titration before the permanganate colour is discharged. However, as the titration proceeds

the reaction rate increases. This incubation period almost disappears when the titration is performed in the presence of manganous salts. Contrary to the behaviour of permanganate, manganic solutions can oxidise oxalate rapidly in the cold at 35° C at a sharp end point, as found by UBBELOHDE[5]. In his opinion the reaction involving only the removal of an electron is more rapid and yields a better end point.

A probable mechanism for the catalytic action of manganous ions is that they are slowly oxidised by potassium permanganate to yield manganic ions. The latter ions then oxidise oxalic acid thus:

$$Mn^{7+} + 4Mn^{2+} \dashrightarrow 5Mn^{3+}$$

$$2Mn^{3+} + C_2O_4^{2-} \dashrightarrow 2Mn^{2+} + 2CO_2$$

Apparently, however, the oxidation of manganous ions by $KMnO_4$ is too slow to provide the reaction with the necessary manganic ions. Oxidation of manganous ions with permanganate can be made more rapid by the use of Cu^{II} ions as a catalyst and on this basis a method has been devised for the determination of manganese(II) by direct oxidation with $KMnO_4$ in presence of fluoride ions (to be published soon).

Although the idea that the formation of manganic ions plays a role in the catalytic oxidation of oxalic acid is quite promising yet it does not explain the formation of the yellow colour in titrations performed outside the limits of the optimum conditions to be shown below. Apparently, such a colour results from the formation of some colloidally dispersed oxide of manganese. Because this colour does not appear in titrations involving manganic ions, it is apparently due to the formation of MnO_2 when $KMnO_4$ is applied as a titrant. Furthermore, the catalytic effect of other ions not capable of oxidation such as Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+} remains unsolved. It is possible, however, that these ions form with permanganate and oxalate ion pairs which facilitate electron transfer from the oxalate to the permanganate ions, e.g.

$$MnO_4^- \dashleftarrow Cu^{2+} \dashleftarrow C_2O_4^{2-}.$$

In this diagram the arrows represent the direction of electron migration. Because Mn^{2+} ions on account of their oxidisability, (to yield Mn^{3+}) can give electrons more easily to MnO_4^- than other ions used they are probably the best of all catalysts applied.

Effect of Different Catalytic Agents

In order to find out whether this catalytic effect is restricted to manganous ions and only in hot solutions several other heavy metal ions were used, as shown in Table 1 A—C. The data given in this table represent the results obtained on titrating oxalic acid solutions in the cold with $KMnO_4$ in presence of 2N sulphuric acid.

From the time consumed by the first ml it can be concluded that the rate of the reaction depends on the concentration of the catalyst up to a certain optimum value in all cases except cadmium. It is clear that the catalytic effect of the above mentioned ions goes in decreasing order as follow Mn^{2+}, Ag^{+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} and Cd^{2+}. It is also clear despite the presence of one only of these catalysts that the reaction is not too rapid to be applied for titration purposes (Table 1 A). A yellow colour was always observed after the discharge of permanganate colour which disappeared gradually.

When mixtures of these with copper(II) were tried some progress was achieved but in the case of the Cu^{2+}-Mn^{2+} mixture the reaction was relatively fast (Table 1 B and 1 C). In the presence of Cu^{2+} ions the

Table 1 A. *Effect of Different Catalysts*
Titration of 10 ml of Oxalic Acid with 0.1278 N $KMnO_4$ Solution in 2 N Sulphuric Acid

Volume of catalyst	Time in seconds for 1st ml	Time in seconds for 2nd ml	End point	Remarks
no Catalyst	110	22	7.25*	Reaction is very sluggish
5 ml 0.25 M $CuSO_4$	62	14	7.25*	Reaction is sluggish, blank subtracted for 5 ml $CuSO_4$ = 0.05 ml $KMnO_4$
0.5 ml 0.1 M $ZnSO_4$	77	19	7.25*	Reaction is sluggish and yellow colour appears
2 ml 0.1 M $ZnSO_4$	60	17	7.25*	The volume of zinc sulphate has no serious effect
4 ml 0.1 M $CdSO_4$	75	20	7.25*	Reaction is sluggish and yellow colour appears
0.5 ml 0.1 M $HgSO_4$	50	13	7.25*	Yellow colour appears, reaction
2 ml 0.1 M $HgSO_4$	47	13	7.25*	is sluggish, no effect for the volume of $HgSO_4$
1 ml 0.1 M $AgNO_3$	40	15	6.85**	Yellow colour appears, the vol-
5 ml 0.1 M $AgNO_3$	23	13	6.85**	ume of $AgNO_3$ has a pronounced effect
2 ml 0.1 M $MnSO_4$	19	15	6.85**	The colour of $KMnO_4$ disappears
5 ml 0.1 M $MnSO_4$	15	12	6.85**	immediately and yellow colour remains for the given period

* Normality of oxalic acid = 0.0926 N.
** Normality of oxalic acid = 0.0875 N.

yellowish colour was not observed after discharge of the permanganate colour. It is probable that the copper ions enhance the reaction of oxalic acid with the lower oxidation states of permanganate which is not the case with all the other catalysts tried. Thus as may be seen from Table 1 C the permanganate colour disappears rapidly in presence of mixtures of Mn^{2+} with other ions so that the yellow colour consumes the

whole lapse of the period given. With mixtures of Mn^{2+} and Cu^{2+} on the other hand the permanganate colour disappears slowly to the blue green of the Cu^{2+} solution. As was previously observed[2] and because Cu^{2+} ions

Table 1B
Titration of 10 ml 0.0926 N Oxalic Acid with 0.1278 N $KMnO_4$ Solution in Presence of 2 N Sulphuric Acid

Volume of catalyst	Time in seconds		End point	Remarks
	for 1st ml	for 2nd ml		
5 ml 0.1 M $HgSO_4$ + 5 ml 0.25 M $CuSO_4$	40	10	7.25	Reaction sluggish, but no yellow colour
1 ml 0.1 M $CdSO_4$ + 5 ml 0.25 M $CuSO_4$	28	12	7.25	No serious effect for the volume of $CdSO_4$ on the rate of the reaction
4 ml 0.1 M $CdSO_4$ + 5 ml 0.25 M $CuSO_4$	20	10	7.25	
1 ml 0.1 M $ZnSO_4$ + 5 ml 0.25 M $CuSO_4$	28	12	7.25	No effect for the volume of $ZnSO_4$
1 ml 0.1 M $ZnSO_4$ + 5 ml 0.25 M $CuSO_4$	28	12	7.25	
1 ml 0.1 M $AgNO_3$ + 5 ml 0.25 M $CuSO_4$	40	12	7.25	The rate of the reaction is seriously affected by the volume of $AgNO_3$
10 ml 0.1 M $AgNO_3$ + 5 ml 0.25 M $CuSO_4$	17	7	7.25	
5 ml 0.1 M $MnSO_4$ + 5 ml 0.25 M $CuSO_4$	5	3	7.25	Reaction is very rapid and it is the best catalyst for the reaction

Blank subtracted for 5 ml 0.25 M $CuSO_4$ = 0.05 ml $KMnO_4$.

Table 1C
Titration of 10 ml 0.0926 N Oxalic Acid with 0.1278 N $KMnO_4$ Solution in Presence of 2 N Sulphuric Acid

Volume of catalyst	Time in seconds		End point	Remarks
	for 1st ml	for 2nd ml		
1 ml 0.1 M $CdSO_4$ + 5 ml 0.05 M $MnSO_4$	20	15	7.25	The volume of the $CdSO_4$ solution has apparently no effect, yellow colour appears
4 ml 0.1 M $CdSO_4$ + 5 ml 0.05 M $MnSO_4$	15	12	7.25	
0.5 ml 0.1 M $ZnSO_4$ + 5 ml 0.05 M $MnSO_4$	15	12	7.25	Yellow colour appears
2 ml 0.1 M $ZnSO_4$ + 5 ml 0.05 M $MnSO_4$	12	10	7.25	
0.5 ml 0.1 M $HgSO_4$ + 5 ml 0.05 M $MnSO_4$	11	9	7.25	Yellow colour observed
2 ml 0.1 M $HgSO_4$ + 5 ml 0.05 M $MnSO_4$	10	5	7.25	
2 ml 0.1 M $AgNO_3$ + 5 ml 0.05 M $MnSO_4$	14	10	7.25	The yellow colour can be observed
4 ml 0.1 M $AgNO_3$ + 5 ml 0.05 M $MnSO_4$	10	8	7.25	
5 ml 0.25 M $CuSO_4$ + 5 ml 0.05 M $MnSO_4$	5	3	7.25	Reaction is very rapid and yellow colour not observed

Permanganate colour disappears very rapidly leaving a yellow colour which stays for the given time in all cases except in case of $CuSO_4$.

possess a blue colour the end point is attained when a lilac or pale violet colour appears. It is also worthy to remark that some permanganate exceeding the theoretical value is consumed before the visual end point appears. This slight excess of permanganate should be examined in a blank experiment with all the reagents except the oxalic acid (Table 2). There is, however, an optimum concentration for $CuSO_4$ above which the reaction is not further enhanced.

Effect of Copper Sulphate Concentration

The effect of increasing quantities of copper sulphate in the presence of the optimum acidity (2 N H_2SO_4) and the optimum concentration of manganese sulphate is shown in Table 2. Thus with 1 ml up to 3 ml of

Table 2. *Effect of Copper Sulphate*
Titration of 10 ml 0.0920 N Oxalic Acid with 0.1278 N $KMnO_4$ Solution in Presence of 2 N Sulphuric Acid, 5 ml 0.05 M $MnSO_4$ Solution and Different Volumes of 0.25 M $CuSO_4$ Solution

Volume of 0.25 M $CuSO_4$	Time in seconds		End point	Correct end-point after substracting blank	Remarks
	1st ml	2nd ml			
0	15	12	7.20	7.20	Yellow colour observed, reaction sluggish
1	10	9	7.21	7.20	Yellow colour observed, blank for $Cu^{2+} = 0.01$
2	10	9	7.23	7.21	Yellow colour observed, blank for $Cu^{2+} = 0.02$
3	7	7	7.23	7.20	Slightly yellow colour observed, blank for $Cu^{2+} = 0.03$ ml
5	5	3	7.25	7.20	No yellow colour appears, blank for $Cu^{2+} = 0.05$ ml
7	5	3	7.28	7.21	No yellow colour appears, blank for $Cu^{2+} = 0.07$ ml
10	5	3	7.30	7.20	No yellow colour appears, blank for $Cu^{2+} = 0.1$ ml

the copper sulphate solution, the reaction is not rapid owing to the appearance of a yellow product which disappears slowly. In presence of 5 ml copper(II) solution or higher the yellow colour does not appear (see Table 2).

Effect of Acidity

As can be seen from Table 3 the rate of the reaction is affected and increases by increasing the acidity of the reaction medium. At acidities lower than 2 N H_2SO_4 the same effect met with at low Cu^{2+} concentration is also observed. The effect of acidity repeats itself with other catalysts used. In addition later end points are attained in 1 N H_2SO_4 in presence

of Hg^{2+} ions which provides an evidence of formation of higher oxidation product of manganese on permanganate reduction.

Table 3. *Effect of Sulphuric Acid*
Titration of 10 ml 0.0920 Oxalic Acid with 0.1278 N $KMnO_4$ Solution in Presence of Different Normalities of Sulphuric Acid, 5 ml of 0.05 M $MnSO_4$ and 5 ml of 0.25 M $CuSO_4$ Solutions

Normality of H_2SO_4	Time in seconds for 1st ml	Time in seconds for 2nd ml	End point	Remarks
0,5	14	12	7.24	Very dirty yellow colour observed, reaction sluggish
1	10	8	7.25	Yellow colour observed
1.5	7	5	7.25	The yellow colour nearly disappears
2	5	3	7.25	No yellow colour observed
2.5	5	3	7.25	No yellow colour observed

Effect of Manganese(II) Concentration

Table 4 shows the effect of increasing Mn^{2+} ion concentration in presence of fixed amounts of copper sulphate and 2 N sulphuric acid.

The formation of the yellow colour which disappears slowly is observed only when 1—3 ml of the $MnSO_4$ solution is present.

Table 4. *Effect of Mn^{2+} Ions*
Titration of 10 ml 0.0920 Oxalic Acid with 0.1278 N $KMnO_4$ Solution in Presence of 2 N Sulphuric Acid, 5 ml 0.25 M $CuSO_4$ and Different Volumes of 0.05M $MnSO_4$ Solution

Volume of Mn^{2+} solution	Time in seconds for 1st ml	Time in seconds for 2nd ml	End point	Remarks
1	9	8	7.25	Yellow colour stays for most of the time interval
2	8	7	7.25	Yellow colour observed
3	7	6	7.25	Slightly yellow colour observed, reaction rate increases
4	7	5	7.25	
5	7	3	7.25	No yellow colour observed, reaction is very rapid
7	5	3	7.25	No yellow colour observed, reaction is very rapid
10	5	3	7.25	No yellow colour observed, reaction is very rapid

Effect of Temperature

The effect of temperature on the rate of the reaction was also studied within the temperature range 10—35° C. At temperatures lower than 30° C the reaction is a little bit slow but under the optimum condition of

acidity and catalyst concentration the formation of the yellow colour was completely inhibited (see Table 5).

Table 5. *Effect of Temperatur*
Titration 10 ml of 0.0799 Oxalic Acid with 0.1278 N $KMnO_4$ Solution in presence of 2 N Sulphuric Acid, 5 ml of 0.05 M Mn^{2+} and 5 ml of 0.25 M $CuSO_4$ Solutions

Temperature	Time in seconds for 1st ml	Time in seconds for 2nd ml	End point	Remarks
10	30	28	6.3*	The permanganate colour disappears and yellow colour observed all over given, reaction sluggish
15	23	17	6.3*	Pale yellow colour appears
20	19	15	6.3*	The yellow colour decreases as the temperature increases
25	10	15	6.3*	
30	5	3	6.3*	Reaction is very rapid

* 0.05 ml of $KMnO_4$ should be subtracted as a blank.

Effect of Oxalic Acid Concentration

In order to check the accuracy of the process, different volumes of oxalic acid were titrated with permanganate under the optimum condition of acidity, $CuSO_4$, $MnSO_4$ concentration and temperature. The data given in Table 6 indicate that highly accurate results can be achieved under these conditions. Although the optimum concentration of catalysts i.e. 5 ml of 0.05 M Mn^{2+} + 5 ml of 0.25 M $CuSO_4$ solutions gave good results with different volumes of oxalic acid it is, however, preferable to increase their concentration slightly above this limit in order

Table 6. *Effect of Concentration of Oxalic Acid*
Titration of 0.0799 N Oxalic Acid with $KMnO_4$ Solution in Presence of 2 N Sulphuric Acid, 5 ml of 0.05 M Mn^{2+} and 5 ml of 0.25 M $CuSO_4$ Solutions

Volume of 0.0799 N oxalic acid	End point theoretical	End point obtained	Error %	Volume of 0.0922 N oxalic Acid	End point theoretical	End point obtained	Error %
5	3.125*	3.18**	0.15	30 a	21.65***	21.7	—
10	6.25*	6.30**	—	30 b	21.65***	21.7	—
15	9.375*	9.43**	0.05	30 c	21.65***	21.72	—
20	12.50*	12.55**	—	30 d	21.65***	21.75	—
25	15.625*	15.66**	0.1				
30	18.75*	18.80**	—				

* Normality of $KMnO_4$ = 0.1298. — ** Blank to be subtracted for Cu^{2+} = 0.05 ml. — *** Normality of $KMnO_4$ = 0.1278 N. — a. 7 ml Mn^{2+} + 5 ml Cu^{2+} blank to be subtracted for Cu^{2+} = 0.05 ml. — b. 10 ml Mn^{2+} + 5 ml Cu^{2+} blank to be subtracted for Cu^{2+} = 0.05 ml. — c. 7 ml Cu^{2+} + 5 ml Mn^{2+} blank to be subtracted for Cu^{2+} = 0.07 ml. — d. 10 ml Cu^{2+} + 5 ml Mn^{2+} blank to be subtracted for Cu^{2+} = 0.1 ml.

to overcome any possible delay with large volumes of oxalic acid. Care should, however, be taken to substract the corresponding blank for copper(II).

Summary

Oxidation of oxalate and oxalic acid with permanganate was studied at ordinary temperature. In the presence of mixtures of Mn^{2+} and Cu^{2+} ions the reaction is sufficiently rapid for a visual titration. The end point is attained when a lilac or a faint violet colour appears. A blank experiment is necessary as Cu^{2+} consumes some permanganate before the end point can be perceived. Other catalysts including Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} and Ag^{+} ions were tried but were less efficient.

References

[1] Fowler, R. M., and H. A. Bright: J. Res. nat. Bur. Standards **15**, 493 (1935); cf. Z. analyt. Chem. **111**, 274 (1937/38). — [2] Issa, I. M., and M. Hamdy: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 558 (1960). — [3] Latimer, W. M.: Oxidation Potentials, Prentice Hall, 2nd edit. 1959, p. 131. — [4] Stamm, H.: Angew. Chem. **47**, 791 (1934). — [5] Ubbelohde, A. R. J. P., cited in Vogel, A. I.: Quantitative Inorganic Analysis, Longmans Green, 2nd. edit., 1955, p. 312.

Dr. I. M. Issa, Chem. Department, Assiut University, Assiut (Egypt, U.A.R.)

Aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck, in Zusammenarbeit mit der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster

Neue Reaktionen zum Nachweis und zur quantitativen photometrischen Bestimmung kleiner Nickelgehalte

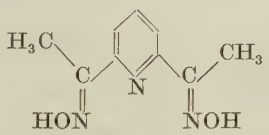
Von

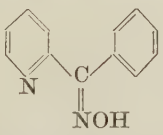
Heinrich Hartkamp

Mit 7 Textabbildungen

(Eingegangen am 9. Juli 1960)

Nickel(II)-ionen reagieren in schwach basischen Lösungen mit Pyridin-2,6-diacetoxim und mit syn-Phenyl-2-pyridylketoxim ähnlich wie mit Pyridin-2-aldoxim[3] zu intensiv gelben bis gelborangefarbigen Lö-





sungen. Diese Reaktionen sind zwar, wie man den Absorptionsspektren in der Abb. 1 entnimmt, recht empfindlich; ihre Anwendung zur photometrischen Nickelbestimmung ist aber wegen der mangelhaften Spezifität

nicht zu empfehlen. Gibt man jedoch zu solchen gelben Lösungen ein geeignetes Oxydationsmittel, z. B. Kaliummetaperjodat, Ammoniumperoxydisulfat, Wasserstoffperoxyd, Jodlösung, Bromwasser, Blei(IV)-oxyd, so schlägt ihre Farbe je nach der Art und Konzentration des verwendeten Oxydationsmittels mehr oder weniger rasch um, und zwar entstehen in Lösungen mit Pyridin-2,6-diacetoxim leuchtend blaue, mit syn-Phenyl-2-pyridylketoxim graublaue Verbindungen. Die Lichtabsorption dieser Lösungen zeigt die Abb. 2.

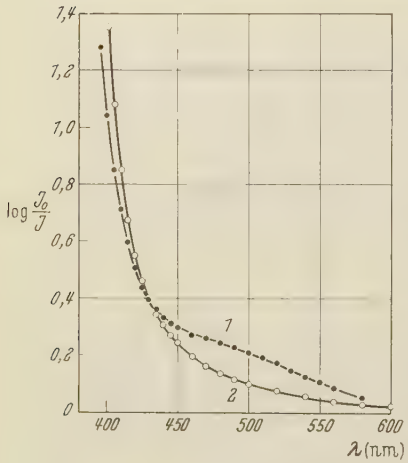


Abb. 1. Lichtabsorption der Nickel(II)-chelate mit *1* syn-Phenyl-2-pyridylketoxim; *2* Pyridin-2,6-diacetoxim bei p_H 8,0. C_{Ni} = 50 µg/ml; Unicam SP 600; d = 1,000 cm; Messung gegen Wasser

Die blauen Lösungen enthalten als Chromophore Chelate des 4wertigen Nickels mit Pyridin-2,6-diacetoxim bzw. mit syn-Phenyl-2-pyridylketoxim. Für die Nickelverbindung mit Pyridin-2,6-diacetoxim ergibt sich dies mit Sicherheit aus der Stöchiometrie der in Gegenwart des Chelatbildners ablaufenden Redox-Reaktionen zwischen 2wertigem

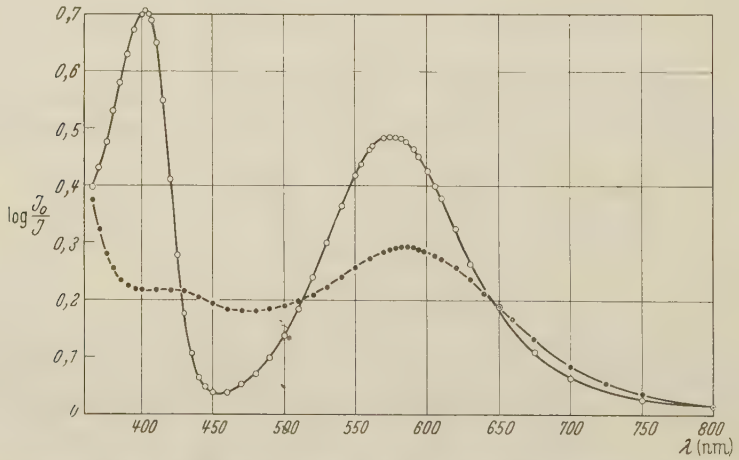


Abb. 2. Lichtabsorption der Nickel(IV)-chelate mit *1* syn-Phenyl-2-pyridylketoxim; *2* Pyridin-2,6-diacetoxim bei p_H 8,0. C_{Ni} = 2,00 µg/ml = 3,41 · 10^{-5} Mol/l. Unicam SP 600; d = 1,000 cm; Messung gegen Wasser

Nickel und Kaliumpermanganat bzw. Kaliummetaperjodat. Die Abb. 3 zeigt den Potentialverlauf bei der potentiometrischen Titration von 2wertigem Nickel in schwach basischen ($p_H \approx 8{,}5$), einen Überschuß von Pyridin-2,6-diacetoxim enthaltenden Lösungen mit Kaliumpermanganat.

Die Lage des Wendepunktes der Potentialkurve entspricht der Reaktion

$$3Ni^{2+} + 2MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 3Ni^{4+} + 2MnO_2 + 4H_2O.$$

Die Reaktion zwischen 2wertigem Nickel und Kaliummetaperjodat in Gegenwart von Pyridin-2,6-diacetoxim wurde mit Hilfe des Jobschen Verfahrens der kontinuierlichen Variation untersucht. Abweichend von der sonst üblichen Arbeitsweise wurden hierbei nicht die Konzentrationen von Metallionen und Chelatbildner, sondern die Konzentrationen von Metallionen und Oxydationsmittel variiert, während der Chelatbildner den mit Ammoniak und Ammoniumchlorid auf p_H 8 gepufferten Lösungen in großem Überschuß zugesetzt wurde. Das in der Abb. 4 dargestellte Ergebnis dieser Versuchsreihe gibt für die Oxydation des Nickels mit Kaliummetaperjodat eindeutig das stöchiometrische Verhältnis $Ni^{2+}:JO_4^- = 1:1$ an. Die Reaktion ist demnach in folgender Weise zu formulieren:

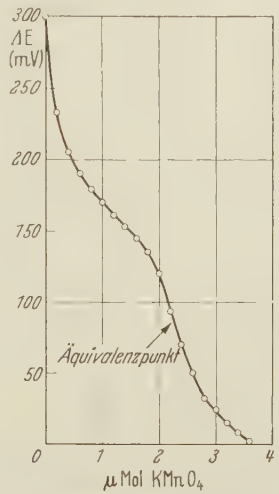


Abb. 3. Potentiometrische Titration von 200 µg = 3,41 µMol Nickel bei p_H 8,5 in Gegenwart von Pyridin-2,6-diacetoxim mit 0,001 m $KMnO_4$-Lösung. Der theoretische Endpunkt für die Reaktion $3Ni^{2+} + 2MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 3Ni^{4+} + 2MnO_2 + 4H_2O$ liegt bei 2,27 µMol $KMnO_4$

$$Ni^{2+} + JO_4^- + 2H^+ \rightarrow Ni^{4+} + JO_3^- + H_2O.$$

Bei dem entsprechenden Nickelchelat mit syn-Phenyl-2-pyridylketoxim konnte die Oxydationsstufe des Nickels bisher noch nicht mit genügender Sicherheit bestimmt werden. Man kann aber wegen der Ähnlichkeit des Reaktionsverlaufs annehmen, daß auch hier das Nickel in der Oxydationsstufe + 4 vorliegt, zumal bei hexakovalenten Nickel(IV)-chelaten wegen der Ausbildung einer Krypton-Konfiguration eine gewisse Stabilisierung zu erwarten ist.

Die Zusammensetzung des Nikkel(IV)-chelates mit syn-Phenyl-2-pyridylketoxim wurde wiederum mit Hilfe des Jobschen Verfahrens der

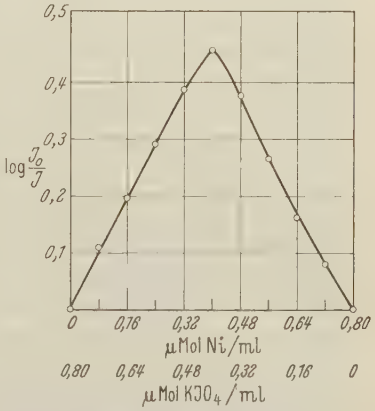


Abb. 4. Jobsche Variationsreihe zur Ermittlung der Oxydationsstufe des Nickels im Chelat mit Pyridin-2,6-diacetoxim. 1 mg Pyridin-2,6-diacetoxim/ml; p_H 8,0; Photometer Eppendorf, Filter Hg 578 nm; d = 0,100 cm

kontinuierlichen Variation ermittelt. Die in der Abb. 5 dargestellten Meßwerte dieser Variationsreihe zeigen an, daß das Chelat Nickel und syn-Phenyl-2-pyridylketoxim im Molverhältnis 1:3 enthält. Wegen der Zweizähnigkeit des Chelatbildners ist also dem Chelat eine hexakovalente Struktur mit oktaedrischer Ligandenanordnung zuzuschreiben nach Art des nebenstehenden Schemas, das eines der möglichen geometrischen Komplexisomeren darstellt.

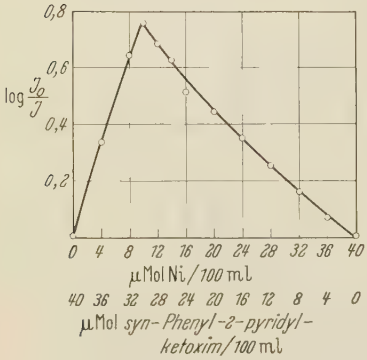


Abb. 5. Jobsche Variationsreihe zur Ermittlung der Zusammensetzung des Nickel(IV)-chelates mit syn-Phenyl-2-pyridylketoxim. Messung in 0,5%iger Natriumcitratlösung bei p_H 8 mit dem Photometer Elko II; Filter S 57 E; $d = 1{,}005$ cm; Messung gegen Wasser; Oxydationsmittel: KJO_4

Die Zusammensetzung des Nickel(IV)-chelates mit Pyridin-2,6-diacetoxim konnte nicht auf die gleiche Weise mit Hilfe des Jobschen Verfahrens bestimmt werden, weil das Reagens Pyridin-2,6-diacetoxim bei der Darstellung aus 2,6-Diacetylpyridin* als Gemisch stereoisomerer Formen anfällt, die bislang noch nicht vollständig getrennt werden konnten. Das Nickel(IV)-chelat läßt sich jedoch unter geeigneten Bedingungen isolieren, und zwar in Form schwarzer, blauviolett glänzender tetragonaler Bipyramiden, deren Analyse für das molare Verhältnis Nickel:Pyridin-2,6-diacetoxim den Wert 1:2 ergibt. Wegen der Dreizähnigkeit des Chelatbildners ist also auch in diesem Falle eine hexakovalente Chelatstruktur mit oktaedrischer Anordnung der Ligandenatome anzunehmen**.

Die p_H-Abhängigkeit der Chelatbildung und der der Chelatbildung vorangehenden Redox-Vorgänge wurde bisher nur grob abgeschätzt. Die Mehrzahl der geprüften Oxydationsmittel — Kaliummetaperjodat, Ammoniumperoxydisulfat, Wasserstoffperoxyd, Jodlösung, Bromwasser — oxydieren das Nickel nur in neutralen bis schwach basischen Lösungen (p_H 7—9,5). Lediglich mit Natriumwismutat gelingt die Oxydation schon in essigsaurer, acetatgepufferter Lösung. Die einmal gebildeten Chelate sind bei p_H-Werten zwischen 7 und 8 stabil. Bei höheren p_H-Werten zerfallen sie unter vorübergehender Grünfärbung der Lösungen; in essigsauren Lösungen sind sie ziemlich beständig, von Mineralsäuren werden sie zerlegt.

---

* Hersteller: Chem. Fabrik Dr. Fr. Raschig, Ludigshafen/Rhein.

** *Anmerkung bei der Korrektur.* Die Abtrennung von anti-Pyridin-2-6-diacetoxim aus dem Gemisch der Stereoisomeren gelingt über das Nickel(II)-chelat. Die mit den anti-Isomeren (FP > 200° C) vermessene Jobsche Variationsreihe ergibt für die Zusammensetzung des Nickel(IV)-chelates eindeutig das Verhältnis Ni:anti-Pyridin-2,6-diacetoxim = 1:2.

Die Chelate sind natürlich empfindlich gegen Reduktionsmittel. Aus diesem Grunde verwendet man die in Wasser nur wenig löslichen Reagentien Pyridin-2,6-diacetoxim und syn-Phenyl-2-pyridylketoxim nicht in methanolischer oder äthanolischer Lösung, sondern löst sie in Aceton oder Pyridin.

Die im Bereich der Absorptionsbanden gemessenen Extinktionen der neutralen bis schwach basischen Chelatlösungen folgen mit aller Strenge dem Beerschen Gesetz (Abb. 6).

Die Molarextinktionen im Maximum der zur Messung benutzten Absorptionsbanden sind sehr hoch. Beim Nickel(IV)-chelat mit syn-Phenyl-2-pyridylketoxim wurde für $\lambda_{max} = 585$ nm der Wert $\varepsilon_{585} = 8630$ [l/Mol · cm], beim Nickel(IV)-chelat mit Pyridin-2,6-diacetoxim für $\lambda_{max} = 575$ nm der Wert $\varepsilon_{575} = 14260$ [l/Mol · cm] gemessen. Noch höher ist bei diesem Chelat die Molarextinktion der kurzwelligen Bande bei 403 nm, $\varepsilon_{403} = 20600$ [l/Mol · cm]. Auch die im Bereich dieser Bande gemessenen Extinktionen folgen dem Beerschen Gesetz; jedoch wurde wegen der Störanfälligkeit von Messungen in diesem Spektralbereich auf die analytische Ausnutzung des mit der höheren Molarextinktion gegebenen Empfindlichkeitsvorteiles verzichtet.

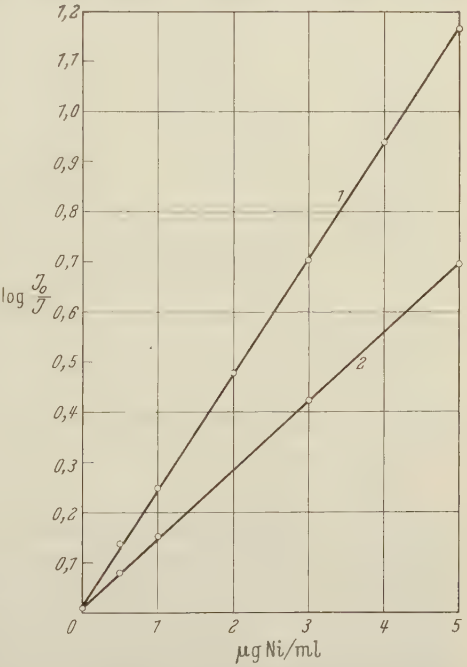


Abb. 6. Eichkurven für die photometrische Nickelbestimmung mit *1* Pyridin-2,6-diacetoxim; *2* syn-Phenyl-2-pyridylketoxim. pH der Meßlösungen ≈ 8,0; Photometer Elko II, Filter S 57 E; $d = 1{,}005$ cm; Messung gegen Wasser

Die Extinktionsmessungen im Bereich der langwelligen Banden sind nicht nur empfindlich, sondern auch gut reproduzierbar, so daß Nickelgehalte von 0,1 µg/ml noch mit großer Sicherheit bestimmt werden können. Die wesentlichen analytischen Kenngrößen der Meßverfahren sind in der nachstehenden Tab. 1 zusammengestellt.

Die Extinktionsmeßwerte bleiben mehrere Stunden lang konstant. Sie erreichen ihre endgültige Höhe jedoch erst nach einer gewissen Wartezeit, deren Dauer von der Art und Konzentration des jeweils verwendeten Oxydationsmittels abhängt. Wasserstoffperoxyd reagiert

erst in der Wärme genügend rasch; Ammoniumperoxydisulfat oxydiert in der Kälte ebenfalls nur langsam. Kaliumpermanganat und Jodlösung oxydieren zwar das Nickel sehr rasch, scheiden aber wegen der intensiven Eigenfarbe der Reagensüberschüsse bzw. der Reduktionsprodukte

Tabelle 1. *Statistik der Eichkurven*

Messungen an Lösungen mit $p_H \approx 8$ mit dem Photometer Elko II, Glühlampe, Filter S 57 E in 1,005 cm-Küvetten gegen Wasser

C_{Ni} (μg/ml)	Anzahl der Messungen N	Mittelwert der Extinktion* E_N	Standard-abweichung S_N	Varianz (%) V_N
Ni^{IV}-Chelat mit Pyridin-2,6-diacetoxim				
0,0	10	0,0090	0,0007	8,2
0,50	10	0,1370	0,0019	1,4
1,00	10	0,2462	0,0023	0,92
2,00	10	0,4767	0,0019	0,40
3,00	10	0,7008	0,0024	0,35
4,00	10	0,9373	0,0030	0,32
5,00	10	1,1640	0,0043	0,37
Ni^{IV}-Chelat mit syn-Phenyl-2-pyridylketoxim				
0,0	10	0,0059	0,0003	5,3
0,50	10	0,0782	0,0005	0,59
1,00	10	0,1503	0,0004	0,28
3,00	10	0,4219	0,0020	0,48
5,00	10	0,6952	0,0028	0,40

* Die mittleren Extinktionen wurden aus den Durchlässigkeitswerten errechnet.

(MnO_2) für die praktische Anwendung aus. Am besten sind nach den bisherigen Untersuchungen Alkalimetaperjodate als Oxydationsmittel geeignet. Bei den hier beschriebenen Untersuchungen wurde eine gesättigte wäßrige Lösung von Kaliummetaperjodat (etwa 0,4 g/100 ml) benutzt; jedoch ist das Natriumsalz wegen seiner größeren Wasserlöslichkeit vorzuziehen. — Die Zeitabhängigkeit der bei Verwendung verschiedener Mengen von Kaliummetaperjodatlösung bei Zimmertemperatur erhaltenen Extinktionsmeßwerte zeigt die Abb. 7.

Wenn die zu untersuchende Lösung außer Nickel noch größere Mengen an Fremdionen enthält, geht die Oxydation mitunter noch langsamer vonstatten. Es ist deshalb zweckmäßig, die Lösungen nach Zugabe aller Reagentien kurze Zeit auf 60—70° C zu erwärmen; auf diese Weise werden die Endwerte der Extinktion sehr rasch erreicht, und Störungen durch Fremdionen machen sich weniger bemerkbar.

Diese Störungen sind in den meisten Fällen nicht von Bedeutung, solange die Konzentrationen der Fremdionen die des zu bestimmenden

Nickels nicht wesentlich überschreiten. Hydroxydfällungen lassen sich durch Zusatz von Natriumcitrat vermeiden, das selbst ohne Einfluß auf die Meßwerte ist. Auf welche Weise die durch größere Gehalte von Fremdionen verursachten Störungen vermieden werden können, so daß die beschriebenen Meßverfahren direkt oder im Verbund mit einfachen

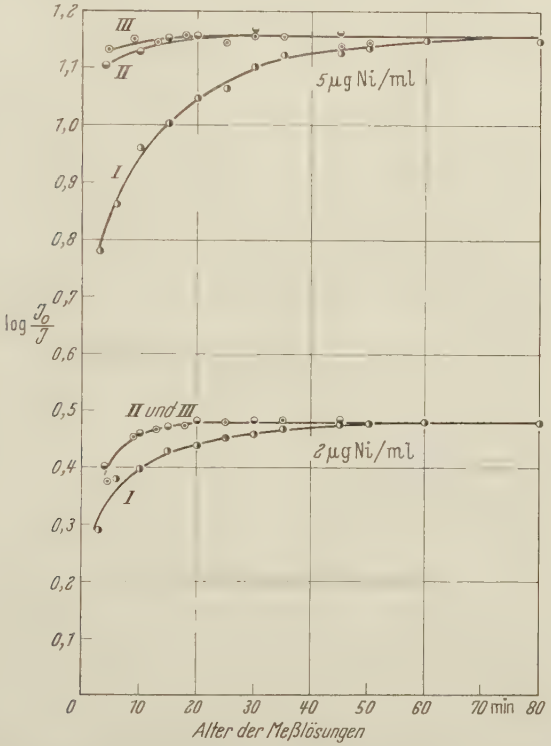


Abb. 7. Zeitabhängigkeit der Extinktionsmeßwerte bei verschiedenen Konzentrationen des Oxydationsmittels. *I* 0,2 mg KJO_4/ml; *II* 0,8 mg KJO_4/ml; *III* 2,0 mg KJO_4/ml. Photometer Elko II, Filter S 57 E; $d = 1{,}005$ cm; Messung gegen Wasser

Trenn- oder Maskierungsoperationen zur Bestimmung von Spuren Nickel benutzt werden können, soll in späteren Untersuchungen geprüft werden. Die nachstehende Tab. 2 gibt einen Überblick über die Wirkung von Fremdionen auf die Nickelbestimmung mit Pyridin-2,6-diacetoxim.

Störungen treten vor allem bei höheren Konzentrationen auf. Sie sind zum Teil dadurch bedingt, daß die Fremdionen mit den Perjodationen schwerlösliche Verbindungen eingehen, so daß für die Oxydation des Nickels nicht mehr genügend Perjodat zur Verfügung steht.

Tabelle 2

Der Einfluß von Fremdionen auf die Nickelbestimmung mit Pyridin-2,6-diacetoxim

200 μg Ni wurden zusammen mit den Fremdionen im 100 ml-Meßkolben nach Zusatz von 10 ml 2 n NH_3-NH_4 Cl-Puffer (1:9), 10 ml 0,5%iger acetoniger Reagenslösung und 5 ml gesättigter KJO_4-Lösung kurz erwärmt, nach Abkühlung aufgefüllt und photometriert

Photometer Elko II, Glühlampe, Filter S 57 E, Messung gegen Wasser, $d = 1{,}005$ cm
$C_{Ni} = 2{,}00$ μg/ml

Zusatz		gef. C_{Ni} (μg/ml)	Zusatz		gef. C_{Ni} (μg/ml)
Art	Menge (μg/ml)		Art	Menge (μg/ml)	
—	—	2,000	Sr	10	2,002; 2,002; 2,004
Zn	10	2,002; 2,002; 2,002	Ba	10	1,960; 1,952; 1,962; 1,994
Cd	11,2	1,988; 2,004; 2,012; 1,996	Al	200	2,010
Pb	10	1,950; 1,942; 1,946	Al	10	1,998; 1,972
Bi	10	2,000; 1,984; 2,016; 2,000	Ba	200	1,85; 1,85
Fe^{III}	10	2,210; 2,210; 2,220	Fe^{III}	200	2,50
Mg	10	1,992; 1,992; 1,998	Hg^{II}	200	1,928; 1,930
Cr^{VI}	5	2,000; 1,980; 1,984	Cd	200	1,888; 1,904
V^{V}	10	1,972; 1,968; 1,920			
Mo^{VI}	10	1,968; 1,980; 2,002			
Ca	10	2,006; 1,988; 1,968			
Te^{VI}	10	1,972; 1,984; 1,984			

Arbeitsvorschrift

1. syn-Phenyl-2-pyridyl-ketoxim. Zur Herstellung dieses Reagenses wurde die von HUNTRESS u. WALTER[4] angegebene Vorschrift benutzt. Zur Nickelbestimmung verwendet man eine 0,5%ige acetonige Lösung des Reagenses.

2. Pyridin-2,6-diacetoxim. 16,3 g 2,6-Diacetylpyridin werden in einem 1 l-Becher in möglichst wenig Methanol gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von 13,9 g Hydroxylammoniumchlorid sowie mit einer Lösung von 8 g Natriumhydroxyd versetzt, 1–2 Std lang erwärmt und dann mit Eisessig neutralisiert. Das aus der abgekühlten Lösung auskristallisierte Rohprodukt wird aus wäßrigem Methanol (1:1) umkristallisiert. Ausbeute 89,5%, FP: 152° C. — Für die Nickelbestimmung verwendet man eine 0,5%ige Lösung des Reagenses in Aceton.

3. Pufferlösung. 10 ml 2 n Ammoniaklösung werden mit 900 ml 2 n Ammoniumchloridlösung vermischt.

4. Gesättigte wäßrige Lösung von Kaliumperjodat. — Arbeitsweise. Die neutralisierte Probenlösung mit einem Nickelgehalt von 10–500 μg wird im 10 ml-Meßkolben mit 10 ml Reagenslösung, 10 ml Pufferlösung und 10 ml Kaliummetaperjodatlösung versetzt, während einiger Sekunden in der Flamme eines Bunsen-Brenners erwärmt, danach abgekühlt, mit Wasser aufgefüllt und photometriert. Bei Verwendung von syn-Phenyl-2-pyridylketoxim mißt man im Bereich der Bande bei 585 nm, bei Verwendung von Pyridin-2,6-diacetoxim im Bereich der Bande bei 575 nm. Die Eichkurve stellt man in der gleichen Weise mit Nickellösungen bekannten Gehaltes auf.

Schlußbemerkungen

Die Fähigkeit von syn-Phenyl-2-pyridylketoxim zur Bildung farbiger Metallchelate ist seit längerer Zeit bekannt[6]. F. Trusell u. H. Diehl[5] haben es zur Bestimmung kleiner Eisengehalte in stark alkalischen Lösungen benutzt. Pyridin-2,6-diacetoxim ist demgegenüber außer zur Bestimmung von Mangan[2] bisher noch nicht als Reagens benutzt worden. Pyridin-2,6-dialdoxim, das mit 2wertigem Eisen ebenfalls ein tief rotes, gegen Alkalien beständiges Chelat liefert und mit Mangan ebenso reagiert wie Pyridin-2,6-diacetoxim[1], bildet mit Nickel auch ein tief blaues Nickel(IV)-chelat; das Reagens ist aber nur schwer zugänglich. Auch das Nickel(II)-chelat mit Pyridin-2-aldoxim läßt sich mit Kaliumperjodat zu einer graublauen, allerdings sehr unbeständigen Verbindung oxydieren. Andere Chelatbildner mit ähnlicher Donatorstruktur (z. B. 2,2′-Dipyridyl) geben keine vergleichbaren Reaktionen. Es sei noch erwähnt, daß das Nickel(II)-chelat mit Diacetyldioxim sich mit Kaliummetaperjodat sehr leicht oxydieren läßt. Diese Beobachtung kann zu einer Vereinfachung der photometrischen Nickelbestimmungen mit Diacetyldioxim führen.

Zusammenfassung

Nickel(II)-ionen lassen sich in neutralen bis schwach basischen Lösungen in Gegenwart von Pyridin-2,6-diacetoxim oder syn-Phenyl-2-pyridylketoxim mit Kaliummetaperjodat oder anderen Oxydationsmitteln zu Nickel(IV)-chelaten der genannten Pyridinderivate oxydieren, deren tief blaue bzw. blaugraue Farbe zur Bestimmung kleiner Nickelgehalte ausgenutzt wird. Größere Beimengungen von Fremdionen stören die Bestimmung.

Ich danke Frl. Annette Schendekehl für ihre Mithilfe bei den Experimenten.

Literatur

[1] Hartkamp, H.: Naturwissenschaften **45**, 211 (1958); vgl. diese Z. **166**, 442 (1959). — [2] Hartkamp, H.: Angew. Chem. **72**, 349 (1960). — [3] Hartkamp, H.: diese Z. **176**, 185 (1960). — [4] Huntress, E. H., and H. C. Walter: J. Amer. chem. Soc. **70**, 3702 (1948). — [5] Trusell, F., u. H. Diehl: Analyt. Chemistry **31**, 1978 (1959); vgl. diese Z. **177**, 137 (1960). — [6] Tschugaeff, L. A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 3282 (1906).

Dr. Heinrich Hartkamp, Dortmund-Aplerbeck, Marsbruchstr. 186

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

Papierchromatographische und papierionophoretische Trennung der Elemente der Reduktionsgruppe

Von
E. Blasius und M. Fischer

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 11. Juli 1960)

Im analytischen Trennungsgang wird bei Anwesenheit von Platinelementen und Gold zweckmäßig eine sogenannte Reduktionsgruppe zwischen Salzsäure- und Schwefelwasserstoffgruppe eingeschaltet[6]. Die Abtrennung dieser Gruppe wird mit Hydrazin aus saurer Lösung vorgenommen, dabei werden Rhodium, Palladium, Platin, Gold, Selen und Tellur zum elementaren Zustand reduziert. Liegt allerdings Rhodium, Palladium oder Platin allein vor, so tritt keine Abscheidung ein; bei Anwesenheit eines beliebigen weiteren Elementes der Reduktionsgruppe aber erfolgt quantitative Fällung. Der Niederschlag ist in konzentrierter Salzsäure unter Zusatz von etwas Perhydrol löslich, die so erhaltene Lösung enthält die Elemente (meist als Chlorokomplexe) in den Oxydationsstufen Rh^{III}, Pd^{II}, Pt^{IV}, Au^{III}, Se^{IV} und Te^{IV}.

Auf die fünf häufigeren von diesen sechs Elementen, nämlich auf Pd, Pt, Au, Se und Te, wurden papierchromatographische und -ionophoretische Untersuchungsmethoden zu ihrer Trennung und ihrem Nachweis angewandt. Bisher ist diese Gruppe — außer in einer Arbeit[3] — noch nicht mit den genannten Methoden untersucht worden, bekannt sind lediglich Trennungen Se-Te und Au-Pt-Pd-Rh[2,4,5,7–9].

Bei den papierchromatographischen Untersuchungen wurde fast ausschließlich nach der aufsteigenden und der Zirkular-Docht-Methode unter Verwendung der Geräte der Firma Hormuth/Vetter[1] gearbeitet. Für ionophoretische Untersuchungen stand das Elphor-H-Gerät der Firma Bender & Hobein zur Verfügung, das durch 1 Volt- sowie 1 Amperemeter ergänzt wurde. Für alle Untersuchungen wurden die drei Papiersorten 2040a, 2043a und 2045a der Firma Schl. & Sch. benutzt, die sich nur in der Laufzeit und etwas in der Trennschärfe unterscheiden.

Als Ausgangslösungen dienten 1 n salzsaure Lösungen, die 0,1 g-Atom des betreffenden Elementes im Liter enthielten. Sie wurden beim Palladium, Platin und Selen durch Lösen der entsprechenden Menge $Na_2[PdCl_4]$, $Na_2[PtCl_6]$ bzw Na_2SeO_3 in 1 n Salzsäure hergestellt. Bei Gold und Tellur wurde von den Elementen ausgegangen, die in Königswasser bzw. konz. Salzsäure unter Perhydrolzusatz gelöst und nach Abrauchen mit Salzsäure mit der entsprechenden Menge 1 n Salzsäure aufgenommen wurden.

Zum Nachweis sämtlicher Elemente auf den Papierchromatogrammen bzw. Elektropherogrammen diente die Reduktion zum Element, die durch Besprühen mit einer salzsauren, natriumjodidhaltigen Zinn(II)-chloridlösung hervorgerufen wurde. Die einzelnen Elemente zeigen nach der Reduktion verschiedene Färbung auf dem Papier, nämlich Palladium braun, Platin gelb, Gold violettschwarz, Selen orangegelb und Tellur braun.

Papierchromatographische Methode

Grundsätzliche Untersuchungen über das Verhalten der Elemente bei Verwendung von Gemischen aus Butanol mit Salzsäure bzw. Salpetersäure verschiedener Konzentration als Laufmittel zeigten Möglichkeiten

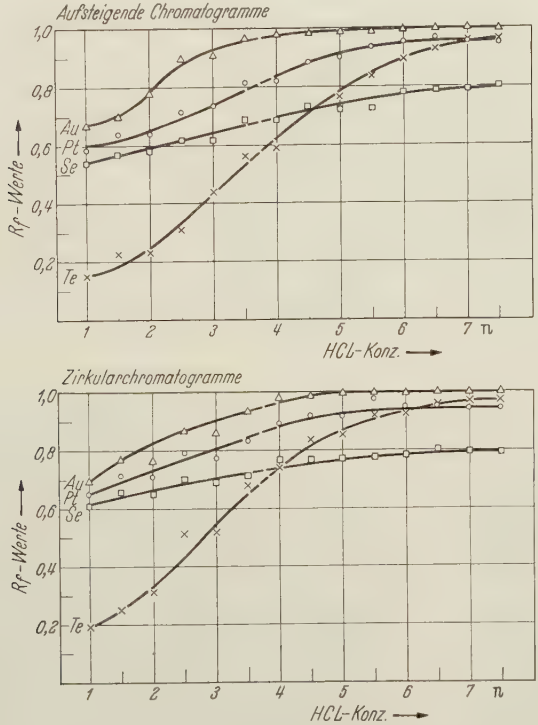


Abb.1. Abhängigkeit der R_f-Werte von der Konzentration an Salzsäure im Laufmittel (Laufmittel: 70 Vol-Teile n-Butanol + 30 Vol-Teile Salzsäure)

für die Auftrennung mehrerer Vierstoffgemische auf. Außerdem konnte eine Arbeitsvorschrift für den Nachweis von Gold, Tellur und Blei in natürlich vorkommenden Goldtelluriden ausgearbeitet werden.

Die verwendeten Laufmittel bestanden aus jeweils 70 Vol-Teilen n-Butanol und 30 Vol-Teilen 1—7,5 n Salzsäure bzw. 1—14 n Salpetersäure. Unterhalb einer bestimmten Säurekonzentration (bei Salzsäure

4 n, bei Salpetersäure 6 n) ist die Säure mit Butanol nicht mehr im angegebenen Volumenverhältnis mischbar, hier wurde Butanol durch Schütteln im Scheidetrichter mit der Säure gesättigt und die alkoholische Phase als Laufmittel verwendet.

Bei den Untersuchungen mit salzsäurehaltigen Laufmitteln ergab sich die in Abb. 1 graphisch dargestellte Abhängigkeit der R_f-Werte von der Säurekonzentration. Die R_f-Werte des Palladiums, das stets zusammen mit dem Selen wandert, sind der besseren Übersicht wegen nicht eingetragen.

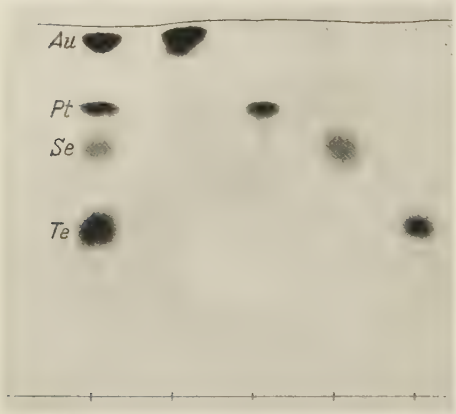


Abb. 2. Papierchromatographische Trennung von Au-Pt-Se-Te (salzsäurehaltiges Laufmittel)

Bei dieser Untersuchungsreihe fällt die unverhältnismäßig starke Änderung des R_f-Wertes des Tellurs bei Variation der Salzsäurekonzentration im Laufmittel auf. Da sich bei salpetersäurehaltigen Laufmitteln keine derartige Abhängigkeit ergibt, ist diese Erscheinung mit Sicherheit nicht auf die unterschiedliche Konzentration der H^+-Ionen, sondern der Cl^--Ionen im Laufmittel zurückzuführen. Wahrscheinlich bildet sich bei hoher Chloridionenkonzentration ein anionischer Chlorokomplex. Aus der Tatsache, daß das Tellur auch bei mittleren Salzsäurekonzentrationen stets nur eine Zone bildet, ist zu schließen, daß die Bildung dieses Komplexes und die Einstellung des Gleichgewichtes — auch zwischen den gegebenenfalls auftretenden Zwischenstufen — sehr rasch erfolgt.

Auf Grund dieser Untersuchungen lassen sich die Vierstoffgemische Au-Pt-Se-Te sowie Au-Pt-Pd-Te in vier Zonen aufspalten, dafür ist eine Salzsäurekonzentration von 3 n, beim aufsteigenden Chromatogramm auch 3,5 n, besonders geeignet. Weitere Untersuchungen der Abhängigkeit der R_f-Werte von der Laufzeit und von der vorherigen Sättigung des Chromatogrammbogens mit den Laufmitteldämpfen ergaben, daß die besten Trennungen bei langer Laufzeit und ohne Sättigung zu erzielen sind, da die R_f-Wert-Differenzen dann am größten werden.

Eine Trennung der vier Elemente Au-Pt-Se-Te nach dem aufsteigenden Verfahren gibt Abb. 2 wieder.

Analoge Untersuchungsreihen mit salpetersäurehaltigen Laufmitteln zeigten, daß die R_f-Werte in der Reihenfolge Au-Pt-Se-Pd-Te abnehmen. Platin weist bei allen Mischungsverhältnissen starke Schweifbildung auf.

so daß es den Nachweis von Palladium und Selen beeinträchtigt bzw. unmöglich macht. Butanol-Salpetersäure-haltige Laufmittel sind daher zweckmäßig zur Trennung des Systems Au-Pd-Se-Te bei Abwesenheit von Pt. Die günstigsten Salpetersäurekonzentrationen liegen bei 6—10 n, eine derartige Trennung mit 70 Vol-Teilen n-Butanol + 30 Vol-Teilen 10 n Salpetersäure zeigt Abb. 3.

Für den Nachweis von Gold, Tellur und Blei in natürlich vorkommenden Goldtelluriden durch papierchromatographische Trennung ist folgende Arbeitsvorschrift zu empfehlen, die an Nagyagit- und Sylvanitproben ausgearbeitet wurde:

Man löst etwa 10 mg des Erzes unter Erhitzen in 1—2 ml Königswasser, engt die Lösung auf etwa 0,5 ml ein, wobei ein Konzentrationsniederschlag, hauptsächlich von Bleichlorid, entsteht. Anschließend verdünnt man mit Wasser auf etwa 1 ml. Tritt dabei ein weißer pulveriger Niederschlag auf, so rührt er von Antimon und Tellur her, die infolge von Hydrolyse ausfallen. In diesem Falle gibt man noch einige Tropfen konzentrierte Salzsäure zu und erwärmt. Die resultierende Lösung sieht gelb aus und scheidet bei Anwesenheit größerer Bleimengen beim Abkühlen $PbCl_2$-Nadeln aus. Von dieser Lösung wird 0,01 ml auf die Startlinie des Chromato-

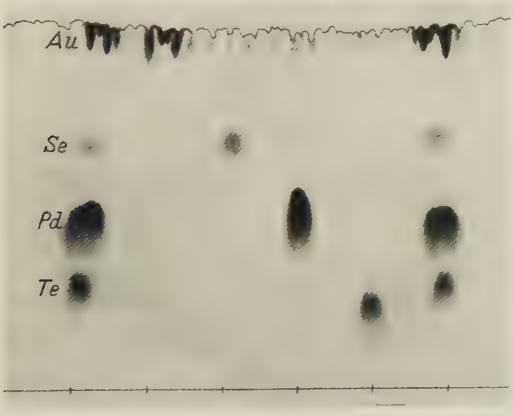


Abb. 3

Abb. 4

Abb. 3. Papierchromatographische Trennung von Au-Pd-Se-Te (salpetersäurehaltiges Laufmittel)
Abb. 4. Papierchromatographischer Nachweis von Gold, Tellur und Blei in Mineralen (Nagyagit, Sylvanit)

gramms aufgetragen. Man verwendet zweckmäßig eine langsam laufende Papiersorte (2045a oder 2043a) und als Laufmittel 70 Vol-Teile n-Butanol + 30 Vol-Teile 3 n Salzsäure (für das aufsteigende Chromatogramm auch 3,5 n Salzsäure), läßt das

Chromatogramm am besten über Nacht laufen und entwickelt am nächsten Tage zuerst das Blei mit einer frisch bereiteten Rhodizonsäurelösung, anschließend Gold und Tellur mit Zinn(II)-chlorid.

Ein derartiges Chromatogramm zeigt Abb. 4. Hier wurde nach dem Besprühen mit Rhodizonsäurelösung der untere Teil des Chromatogramms abgedeckt, damit die Bleifärbung erhalten blieb, die sonst beim anschließenden Besprühen mit $SnCl_2$-Lösung verschwindet.

Papierionophoretische Methode

Eine Aufspaltung sämtlicher fünf Elemente kann auf papierionophoretischem Wege mit einer Pufferlösung aus gleichen Teilen 1 n Salzsäure und 1 n Natriumacetat (also je 0,5 n an HCl und CH_3COONa), einer Spannung von 110—130 V und einer Ionophoresedauer von 1—2 Std erreicht werden.

Zu beachten ist dabei, daß die Auftragslösung, in der sich die Elemente befinden, keinesfalls stärker als 1 n salzsauer sein darf, da sonst wegen starker Diffusion der Auftragslösung in die verdünntere Pufferlösung sehr breite unscharfe Banden auftreten. Die Trennung kann sowohl bei Auftragung des Substanzgemisches in der Mitte des Ionophoresestreifens als auch an der Seite erfolgen. Allerdings ändert sich dabei die Reihenfolge der Elemente. Bei Auftragung in der Mitte nehmen die Wanderungsstrecken in der Reihenfolge Pd, Pt, Au, Se, Te ab, bei seitlicher Auftragung dagegen in der Reihenfolge Pd, Pt, Se, Au, Te. Wird nach seitlicher Auftragung die Elektrophoresedauer erhöht, so daß die Elemente mit zunehmender Laufstrecke in die Mitte des Elektrophoresestreifens gelangen, wird das Selen vom Gold überholt, und es ergibt sich die gleiche Reihenfolge wie bei Auftragung in der Mitte. Die Abhängigkeit der Laufstrecken von der Ionophoresedauer (bei seitlicher Auftragung) zeigt Abb. 5. Die Mitte des Streifens liegt bei 6,5 cm. Diese Erscheinung der unterschiedlichen Reihenfolge bei Wechsel der Auftragsstelle ist auf den Sog zurückzuführen[2].

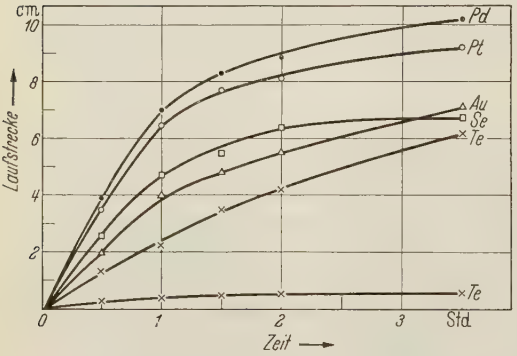


Abb. 5. Abhängigkeit der Laufstrecke von der Elektrophoresedauer. Elektrolytlösung: 0,5 n Natriumacetat + 0,5 n Salzsäure

Zur Trennung der Elemente ist die Auftragung in der Mitte am besten geeignet, da das Tellur bei seitlicher Auftragung in zwei Banden aufgespalten wird, eine schmale starke, die nur sehr wenig wandert, sowie eine schneller wandernde relativ schwache breite Bande.

Einen unter den aufgeführten Bedingungen erhaltenen Ionophoresestreifen mit Auftragung in der Mitte zeigt Abb. 6. Das Verbleiben des

Tellurs auf dem Startpunkt (vgl. Abb. 6) ist darauf zurückzuführen, daß es bei dem p_H-Wert 2.7 der Pufferlösung als schwerlösliches TeO_2 ausfällt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin durchgeführt. Wir danken dem Direktor des Institutes, Herrn Prof. Dr. G. Jander, für Unterstützung und Diskussion und der Gesellschaft

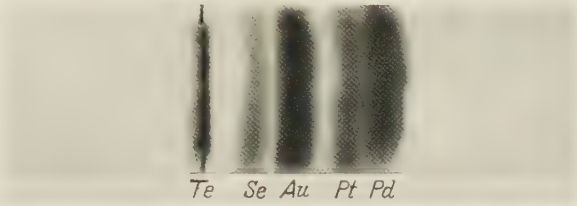


Abb. 6. Elektrophoretische Trennung von Te-Se-Au-Pt-Pd

der Freunde der Technischen Universität sowie der ERP-Verwaltung für die Bereitstellung von Mitteln. Weiterhin sei dem Verband der chemischen Industrie für die Gewährung eines Forschungsstipendiums gedankt.

Zusammenfassung

Auf Grund papierchromatographischer Untersuchungen an den Elementen der Reduktionsgruppe konnten Trennungen der Vierstoffgemische Pd-Au-Se-Te, Pd-Pt-Au-Te und Pt-Au-Se-Te erzielt werden, während durch Papierionophorese eine Trennung sämtlicher fünf untersuchter Elemente möglich ist.

Die auf papierchromatographischem Wege erreichte Trennung Gold-Tellur kann als Grundlage für ein praktisches Anwendungsbeispiel dienen, nämlich für den Nachweis dieser Elemente in den Mineralen Nagyagit und Sylvanit.

Literatur

[1] Blasius, E.: Chromatographische Methoden in der analytischen und präparativen anorganischen Chemie unter besonderer Berücksichtigung der Ionenaustauscher. Enke Verlag, Stuttgart 1958. — [2] Blasius, E., u. M. Fischer: diese Z. **177**, 412 (1960). — [3] Blasius, E., u. W. Göttling: diese Z. **162**, 423 (1958). — [4] Burstall, F. H., G. R. Davies, R. P. Linstead u. R. A. Wells: J. chem. Soc. (London) **1950**, 516; vgl. diese Z. **137**, 36 (1952/53). — [5] Grassini, G., u. M. Lederer: J. Chromatography **2**, 326 (1959); vgl. diese Z. **172**, 366 (1960). — [6] Jander, G., u. H. Wendt: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie 3. Aufl. S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1959. — [7] Kertes, S., u. M. Lederer: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 543 (1956); vgl. diese Z. **157**, 210 (1957). — [8] Lederer, M., u. S. Kertes: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 226 (1956); vgl. diese Z. **156**, 288 (1957). — [9] Weatherley, E. G.: Analyst **81**, 404 (1956); vgl. diese Z. **155**, 374 (1957).

Priv.-Doz. Dr.-Ing. E. Blasius, Anorg.-Chem. Institut der Technischen Universität, Berlin-Charlottenburg 2, Hardenbergstr. 34 (Chemiegebäude)

Aus dem analytischen Laboratorium der Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke A.G., Trostberg, Werk Hart/Alz.

Die maßanalytische Bestimmung hoher Siliciumgehalte in Legierungen

Von
F. Wagner

(Eingegangen am 5. August 1960)

Die Bestimmung von Silicium in Legierungen auf Siliciumbasis, wie Ferrosilicium, Calciumsilicium und ähnlichem wird heute noch meist nach dem zeitraubenden gewichtsanalytischen Verfahren durchgeführt. Photometrische und andere physikalische Methoden sind bei hohen Siliciumgehalten wegen der meist größeren Streuungen nicht verwendbar. Neue Wege eröffnet lediglich die in letzter Zeit immer mehr angewandte Röntgenfluorescenzanalyse.

Bei niedrigen Siliciumgehalten, wie etwa in Stahl oder Eisen, kann die bei der gravimetrischen Bestimmung notwendige Zeit für die Abscheidung der Kieselsäure durch Zusatz von Fällungsbeschleunigern, wie Gelatine und ähnliches verkürzt werden. Dieser Weg ist bei höheren Siliciumgehalten nicht gangbar. Man kommt um eine zweite, oder gar dritte Kieselsäureabscheidung ($90^0/_0$iges Ferrosilicium) nicht umhin, es sei denn, man bestimmt den nicht abgeschiedenen Kieselsäureanteil im Filtrat photometrisch.

Eine sehr schnelle und vor allem sehr genaue Methode ist die schon lange bekannte, aber wenig angewandte maßanalytische Bestimmung von Silicium. Sie beruht auf der Bildung von K_2SiF_6 und Zersetzung der schwerlöslichen Verbindung mit Lauge nach der folgenden Gleichung:

$$K_2SiF_6 + 4\,NaOH \rightarrow SiO_2 + 2\,H_2O + 4\,NaF + 2\,KF\,.$$

Die teilweise schon sehr weit zurückliegenden Arbeiten hat vor mehreren Jahren F. Kordon[2] wieder aufgegriffen, der das Verfahren bei der Analyse von Eisen und Stahl anwendet. Zwei verschiedene Methoden für die Bestimmung von Silicium in Ferrosilicium nach diesem Prinzip beschreibt neuerdings S. Velken[3]. Wir konnten die von ihm genannten Daten voll bestätigen und erzielten überraschend gute Ergebnisse bezüglich der Reproduzierbarkeit der Resultate. Selbst bei Ferrosilicium mit einem Siliciumgehalt von mehr als $90^0/_0$ sind die Siliciumbestimmungen mit großer Genauigkeit direkt durchführbar.

Die Analysenmethode läßt sich außer auf Ferrosilicium auch auf Calciumsilicium sehr gut anwenden. Auch in Legierungstypen auf

Mehrstoffbasis, wie Mangan-Calcium-Silicium und Magnesium-Calcium-Silicium kann der Siliciumanteil maßanalytisch bestimmt werden. Von allen Legierungspartnern stören nur Aluminium, Titan und Zirkonium in Konzentrationen von über 10% insofern, als der Umschlagspunkt des Indicators undeutlich wird. Die Analysentechnik unterscheidet sich bei den einzelnen Legierungstypen nur in der Aufschlußmethode. Ferrosilicium läßt sich z. B. ohne Schwierigkeiten mit einer Mischung von Salpetersäure und Flußsäure quantitativ in Lösung bringen. Das später zugesetzte Kaliumchlorid bindet das freiwerdende H_2SiF_6 quantitativ, sofern man für die nötige Kühlung sorgt, und das schwerlösliche K_2SiF_6 bleibt als gut filtrierbarer Niederschlag zurück. (Kieselfluorwasserstoffsäure beginnt erst bei 80° C merklich flüchtig zu werden.)

Bei Calciumsilicium ist dieser Naßaufschluß nicht vollständig, so daß hier der Schmelzaufschluß unvermeidbar wird. Dabei ist Natriumcarbonat und nicht Kaliumcarbonat als Aufschlußmittel zu verwenden, da die Reaktion zwischen Calciumsilicium und Kaliumcarbonat bei gleichzeitiger Anwesenheit von Peroxyd so heftig ist, daß es meist zu Explosionen kommt. Verwendet man die übliche Kaliumnatriumcarbonat-Mischung, so verläuft die Reaktion zwar ruhiger, die Schmelze neigt aber zum Verspritzen. Das zur Fällung von K_2SiF_6 notwendige Kalium wird nach dem Auslaugen und Lösen des Schmelzkuchens in Salpetersäure in Form von Kaliumchlorid zugesetzt. Die zur Titration verwendete Natronlauge wird gegen eine Legierungsprobe mit bekanntem, gewichtsanalytisch ermitteltem Siliciumgehalt eingestellt. Am besten bewährt sich die Bereitstellung einer größeren Menge Standard für jeden Legierungstyp, und es sollte zu Beginn einer jeden Serienbestimmung, oder wie wir es handhaben, täglich einmal der Faktor der Lauge an Hand dieser Standardproben überprüft werden.

Als Material für die Arbeitsgeräte hat sich Hart-Polyäthylen am besten bewährt. Wir haben in etlichen Polyäthylenbechern schon über 100 Naßaufschlüsse durchgeführt, ohne daß ein sichtbarer Verschleiß aufgetreten ist.

Arbeitsvorschrift

A. Für Ferrosilicium. Die in einem Polyäthylenbecher eingewogene, zerkleinerte Probe (je nach Si-Gehalt zwischen 0,1 und 0,3 g) wird vorsichtig mit konz. Salpetersäure versetzt; dann läßt man unter Eiskühlung langsam konz. Flußsäure zufließen und setzt, nachdem alles gelöst ist, 20%ige Kaliumchloridlösung hinzu. Der ausgefallene Niederschlag wird durch einen Pfropfen aus Filterschleim filtriert (Polyäthylentrichter), mit Kaliumchloridlösung säurefrei gewaschen und anschließend mit eingestellter 0,25 n Natronlauge titriert. Als Indicator hat sich Phenolphthalein am besten bewährt.

B. Für Calciumsilicium. Die Probe wird mit einer Mischung von Natriumcarbonat und Natriumperoxyd in einem Nickeltiegel aufgeschlossen. Die erkaltete Schmelze löst man mit wenig Wasser und verdünnter Salzsäure heraus und setzt dann konz.

Salpetersäure und festes Kaliumchlorid hinzu. Hernach versetzt man unter Eiskühlung mit konz. Flußsäure und behandelt den ausgefallenen Niederschlag von K_2SiF_6 wie bei Ferrosilicium weiter.

Ein Vergleich der Analysenresultate mit denen der gewichtsanalytischen Methode zeigt deutlich eine Tendenz zu höheren Werten bei der maßanalytischen Bestimmung. Dies ist leicht erklärlich als Folge einer nicht immer vollständigen Abscheidung der Kieselsäure bei der gewichtsanalytischen Bestimmung. Tatsächlich lassen sich auch nach zweimaliger Abscheidung im Filtrat immer noch wechselnde Mengen Kieselsäure photometrisch feststellen und eine Übereinstimmung zeigt sich durchweg, wenn auch diese Restkieselsäure mitberücksichtigt wird.

Tabelle 1

Legierungstyp	gewichtsanalytisch % Si	maßanalytisch % Si	Abweichung vom gewichtsanalytischen Wert %
FeSi 15%	14,52	14,59	+ 0,07
FeSi 45%	43,83	44,02	+ 0,19
FeSi 45%	42,45	42,53	+ 0,08
FeSi 45%	43,58	43,54	− 0,04
FeSi 75%	75,29	75,48	+ 0,19
FeSi 75%	77,88	77,94	+ 0,06
FeSi 75%	79,14	79,26	+ 0,12
FeSi 90%	89,62*	89,55	− 0,07
FeSi 90%	91,69	92,32	+ 0,63
CaSi (60% Si, 30% Ca Rest Fe)	60,35	60,43	+ 0,08
CaSi (60% Si, 30% Ca Rest Fe)	59,93	60,00	+ 0,07
Mg-CaSi (10% Mg)	52,57	52,40	− 0,17
Mg-CaSi (15% Mg)	52,67	52,85	+ 0,18
Mg-CaSi (15% Mg)	52,58	52,83	+ 0,15
Sphäroguß-Vorlegierung (32% Mg, 4% Ca, 8% Fe, 1–2% Ce, 1–2% Al, Rest Si)	52,01	52,08	+ 0,07

* Schiedsanalyse.

In Tab. 1 sind einige Analysenbeispiele angeführt. Legierungsproben, deren Siliciumgehalt aus gewichtsanalytischen Bestimmungen bekannt war, wurden maßanalytisch nachuntersucht. Die Zahlen sind Mittelwerte aus mehreren Bestimmungen.

Tab. 2 zeigt einige Beispiele für die Reproduzierbarkeit. Die einzelnen Bestimmungen wurden von verschiedenen Personen unabhängig voneinander ausgeführt. Bei Calciumsilicium sind im allgemeinen die Streuungen etwas größer als bei Ferrosilicium. Die Ursache dafür ist sehr wahrscheinlich in den erschwerten Aufschlußbedingungen zu suchen.

Tab. 3 enthält die Ergebnisse der auf photometrischem Wege ermittelten Restkieselsäure, die nach zweimaliger Abscheidung noch in

Lösung bleibt. Die vorangegangene gewichtsanalytische Siliciumbestimmung (zweimal je 4 Bestimmungen von 2 Proben) wurde von zwei

Tabelle 2

Legierungstyp	% Si maßanalytisch	% Si Mittelwert	Abweichung vom Mittelwert %	maximale Streuungen %
FeSi 75%	75,48	75,53	− 0,05	0,14
	75,62		+ 0,09	
	75,57		+ 0,04	
	75,48		− 0,05	
FeSi 75%	77,87	77,94	− 0,07	0,22
	77,91		− 0,03	
	78,09		+ 0,15	
	77,91		− 0,03	
FeSi 75%	78,80	78,87	− 0,07	0,17
	78,84		− 0,03	
	78,97		+ 0,10	
	78,89		+ 0,02	
CaSi	60,70	60,79	− 0,07	0,27
	60,92		+ 0,13	
	60,88		+ 0,09	
	60,78		− 0,01	
	60,80		+ 0,01	
	60,65		− 0,14	
	60,75		− 0,04	

verschiedenen Personen (A und B) durchgeführt. Man erkennt deutlich die unterschiedliche Arbeitsweise. Bei der zweiten Person enthält die Lösung mehr Restkieselsäure.

Tabelle 3

Probe (FeSi 75%)	Restkieselsäure % Si	
	A	B
1		
Si (Mittel)	0,16	0,20
= 70,17%	0,18	0,22
	0,16	0,24
	0,17	0,24
2		
Si (Mittel)	0,22	0,26
= 76,55%	0,20	0,24
	0,20	0,27
	0,20	0,32

Der bedeutende Vorteil der maßanalytischen Siliciumbestimmung liegt in der Schnelligkeit der Methode. Während für die gewichtsanalytische Arbeitsweise mit einem Zeitaufwand von etwa zwei Arbeitstagen gerechnet werden muß, kann Silicium maßanalytisch im Ferrosilicium in etwa 50 min, im Calciumsilicium in etwa 90 min bestimmt werden. Diese Angaben beziehen sich lediglich auf die Ausführung einer Einzelbestimmung. An einem 8stündigen

Arbeitstag können von einer Person allein etwa 15 Siliciumbestimmungen in FeSi oder 10 Bestimmungen in CaSi durchgeführt werden.

Die Schnelligkeit dieser Methode ermöglicht nicht nur die Einsparung von Arbeitskräften, sondern auch eine laufende Kontrolle bei der Herstellung von Siliciumlegierungen. Im Falle des Ferrosiliciums ist eine Schnellbestimmung, wenn auch nicht mit allzu großer Genauigkeit, über die Ermittlung des spezifischen Gewichts möglich. Bei Calciumsilicium, wo einerseits die Dichte-Unterschiede der Legierungskomponenten zu gering sind, andererseits mit dem dritten Legierungspartner Eisen gerechnet werden muß, kann dieses Verfahren zur Produktionsüberwachung nicht eingesetzt werden. Neben der Schnellbestimmung von Calcium, wie sie kürzlich von Drost[1] beschrieben wurde, bewährt sich hier die maßanalytische Siliciumbestimmung vorzüglich.

Zusammenfassung

Hohe Siliciumgehalte lassen sich schnell und gut reproduzierbar nach einer maßanalytischen Methode bestimmen. Das Verfahren ist für die Analyse von Ferrosilicium, Calciumsilicium, wie von Mehrstofflegierungen auf Siliciumbasis geeignet und ermöglicht auf Grund seiner Schnelligkeit eine laufende Produktionskontrolle. Al, Ti und Zr stören in Gehalten von mehr als 10%.

Herrn O. Kodal danke ich für die sorgfältige Ausführung der zahlreichen Analysen und der Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke A.G. für die Erlaubnis zur Veröffentlichung der Arbeit.

Literatur

[1] Drost, H.: Arch. Eisenhüttenwes. **30**, 599 (1959); vgl. diese Z. **175**, 139 (1960). — [2] Kordon, F.: Arch. Eisenhüttenwes. **18**, 139 (1945); vgl. diese Z. **129**, 443 (1949). — [3] Velken, S.: J. Iron Steel Inst. **188**, 119 (1958).

Dr. Fritz Wagner, Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke A.G., Trostberg, Carbidwerk Hart/Alz, Obb. ü. Mühlwerk/Land

Aus dem Analytischen Institut der Universität Wien

Methode zur Bestimmung von Titan in natürlichen Wässern

Von
J. Korkisch*

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 18. August 1960)

Die Tatsache, daß Titan im p_H-Bereich von 3,6—4,5 mit Ascorbinsäure einen negativ geladenen Komplex bildet[1,8], der an stark basischen Anionenaustauschern wie z. B. Dowex 1 (Ascorbinatform) adsorbiert wird, bildet die Grundlage für die erste Stufe der vorliegenden Anreicherungsmethode. Sie besteht darin, daß das zu untersuchende, filtrierte Wasser mit Ascorbinsäure versetzt, auf p_H 4—4,5 gepuffert und dann durch ein Harzbett des obigen Ionenaustauschers fließen gelassen wird. Das Titan wird zusammen mit den Elementen Vanadium[7], Wolfram[7], Uran[9], Thorium[3,10] und Zirkonium[6], die ebenfalls negativ geladene Ascorbinatkomplexe bilden, festgehalten und dadurch von allen anderen, in natürlichen Wässern vorkommenden Elementen (Ca, Mg, Fe usw.) getrennt.

Die zweite Stufe des Anreicherungsverfahrens beruht darauf, daß die adsorbierten Ascorbinatkomplexe bei der Behandlung mit natriumfluoridhaltiger 0,1 n Schwefelsäure in die Fluoridkomplexe übergeführt werden. Das Harz wird gleichzeitig unter Verdrängung der gesamten Ascorbinsäure in eine gemischte Fluorid-Sulfatform umgewandelt. Das Titan wird anschließend mit wasserstoffperoxydhaltiger 0,1 n Schwefelsäure eluiert[2,4,5]. Da bei dieser Elution keines der anderen auf der Säule befindlichen Elemente miteluiert wird, ergibt sich ein Titaneluat, das völlig frei von Fremdionen ist.

Zur spektrophotometrischen Bestimmung des Titans im Eluat wird seine sehr empfindliche Farbreaktion mit Ascorbinsäure verwendet, bei der sich ein intensiv gelb gefärbter Komplex bildet.

Lösungen und Reagentien

Ionenaustauscher. Der stark basische Anionenaustauscher Dowex 1×8 (100 bis 200 mesh, Chloridform) wurde vor seiner Anwendung wie üblich gereinigt[11].

Titanstandardlösung. Aus einer 1 n schwefelsauren Titansulfatlösung, die einen auf photometrischem Wege[12] ermittelten Gehalt von 1 mg Titan/ml aufwies, wurde durch entsprechendes Verdünnen mit 0,1 n Schwefelsäure eine Standardlösung hergestellt, die 10 μg Titan/ml enthielt.

* Herrn Prof. Dr. Hans Pettersson, Ozeanographisches Institut, Göteborg, Schweden, gewidmet.

Ascorbinsäure. Es wurde reine Ascorbinsäure der Wiener Heilmittelwerke verwendet.

Ascorbinsäurepufferlösung. 1 g Ascorbinsäure wurde in 100 ml dest. Wasser gelöst und die Lösung durch tropfenweisen Zusatz der Ammoniaklösung auf p_H 4—4,5 eingestellt. Die Lösung muß täglich frisch bereitet werden.

Ammoniaklösung. Konz. Ammoniaklösung p.a. wurde mit dest. Wasser im Verhältnis 1:1 verdünnt.

2,5 m Natriumacetatlösung. 340,2 g Natriumacetat p.a. wurden in 800 ml dest. Wasser gelöst, die Lösung wurde filtriert und mit Wasser auf 1 l aufgefüllt.

Aluminiumchloridlösung. Eine geeignete Menge an $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ p.a. wurde in 1 n Salzsäure gelöst, so daß eine Lösung entstand, die 0,4 g dieser Verbindung/ml, d. h. 44,7 mg Aluminium/ml enthielt.

Natriumfluoridlösung. Vgl.[5].

Apparaturen

Ionenaustauschersäulen. Die Formen und Dimensionen des verwendeten Säulentyps haben sich schon mehrfach bewährt[9]. Anstelle von Glaswolle wird reine Watte verwendet[5].

Spektrophotometer. Die Messungen wurden mit einem Beckman-Spektrophotometer, Modell B, unter Verwendung von 1 cm-Küvetten und einer blauempfindlichen Photozelle bei einer Wellenlänge von 355 nm ausgeführt.

Arbeitsvorschrift

Man säuert 1 l (oder weniger) der zu untersuchenden Wasserprobe mit 10 ml konz. Salzsäure (bzw. 1 ml Salzsäure je 100 ml Wasserprobe) an, bringt auf Raumtemperatur, filtriert und versetzt mit 10 g Ascorbinsäure (1 g Ascorbinsäure je 100 ml Wasserprobe). Hierauf wird mit der Ammoniaklösung auf p_H 4—4,5 eingestellt.

Die Ionenaustauschersäule hat man inzwischen mit etwa 100 ml 1 n Salzsäure bis zur Eisenfreiheit und anschließend solange mit dest. Wasser gewaschen, bis der Effluent den p_H-Wert des dest. Wassers erreicht hat. Hierauf überführt man mit 100 ml Ascorbinsäurepuffer (p_H 4—4,5) in die Ascorbinatform und läßt die abgepufferte Wasserprobe mit einer Geschwindigkeit von 0,75—1,0 ml/min durch die Säule fließen.

Man wäscht nun mit etwa 20 ml Ascorbinsäurepufferlösung, danach mit 20 bis 40 ml dest. Wasser und behandelt anschließend zur Entfernung der Ascorbinsäure und Umwandlung des Titanascorbinatkomplexes in den Fluoridkomplex mit 100 ml 0,1 n Schwefelsäure, die 10 ml der Natriumfluoridlösung enthält. Nach Entfernung der überschüssigen Fluoridionen mit etwa 20—30 ml reiner fluoridfreier 0,1 n Schwefelsäure eluiert man das Titan mit etwa 50—70 ml 0,1 n Schwefelsäure, die 5 ml Perhydrol/50 ml enthält, wobei darauf zu achten ist, daß die Elutionstemperatur die Zimmertemperatur nicht überschreitet[2,4,5].

Das titanhaltige Eluat wird in einer Platinschale auf dem Wasserbad so weitgehend als möglich eingedampft. Hierauf wird die Schwefelsäure vorsichtig abgeraucht und die Schale kurze Zeit auf schwache Rotglut erhitzt, um etwa anwesende organische Substanzen zu zerstören. Der so erhaltene Rückstand an Titandioxyd wird durch Erwärmen mit überschüssiger konz. Flußsäure und Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne in Titanfluorid übergeführt, das portionsweise mit insgesamt 4 ml 1 n Salzsäure gelöst (bei Zugabe des ersten Säureanteils soll die Lösung auf dem Wasserbad kurz erwärmt werden) und dabei gleichzeitig in einen 10 ml-Meßkolben gebracht wird. Zur Maskierung der Fluorid-

ionen wird dann der Lösung 1 ml Aluminiumchloridlösung zugesetzt. Durch Zugabe von 2,5 ml der 2,5 m Natriumacetatlösung bringt man auf etwa p_H 3,8 und füllt dann mit einer 5%igen Ascorbinsäurelösung, die mit der Natriumacetatlösung ebenfalls auf etwa p_H 3,8 eingestellt worden war, zur Marke auf. Es bildet sich sofort die gelbe Farbe des Titanascorbinatkomplexes aus. Die Extinktion der Lösung wird bei 355 nm gegen dest. Wasser als Leerwert gemessen.

Zur Aufstellung der Eichkurve kann man die Titanstandardlösung (10 µg Ti/ml) unmittelbar mit Ascorbinsäurelösung bei p_H 3,8 versetzen und messen. Man erhält dabei genau die gleichen Resultate, wie wenn man die Titanstandardlösung zunächst derselben Behandlung unterwirft wie die Analysenlösung (also in Ascorbinatform durch die Austauschersäule fließen läßt usw.). Wie Abb. 1 zeigt, ist die Eichkurve im Konzentrationsbereich 5—100 µg Ti/10 ml Lösung eine Gerade.

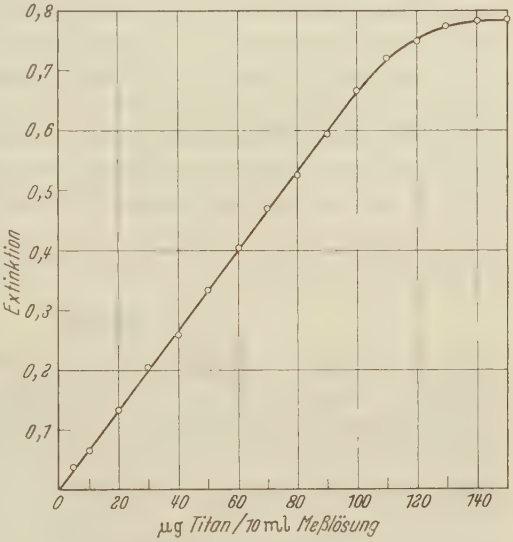


Abb. 1. Eichkurve zur Titanbestimmung

Die Genauigkeit der Methode sowie die Vollständigkeit der Ionenaustauschoperationen wurden nach der Zusatzmethode überprüft, d. h. je 1 l jeder Wasserprobe wurde zweimal analysiert, und zwar einmal

Tabelle

Natürliche Wasserprobe Nr.	Ursprünglicher Ti-Gehalt	Zugesetzte Ti-Menge	Gefunden µg Ti/l nach Zusatz	Differenz in µg Ti/l
	µg Ti/l			
1*	10,0	10,0	19,6	9,6
2	15,8	50,0	65,2	49,4
3	28,0	50,0	78,1	50,1
4	32,0	50,0	82,8	50,8
5	17,3	50,0	67,0	49,7

* Wiener Hochquellen-Leitungswasser.

direkt, das andere Mal nach Zusatz einer bekannten Titanmenge. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, stimmt der wiedergefundene Zusatz (Spalte 5) sehr gut mit dem wirklichen Zusatz (Spalte 3) überein, so daß die hier beschriebene Methode zur Bestimmung von Titan in natürlichen Wässern als durchaus geeignet angesehen werden kann.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur Bestimmung von Titan in natürlichen Wässern beschrieben, die darauf beruht, daß sich das Titan als negativ geladener Ascorbinatkomplex am stark basischen Anionenaustauscher Dowex 1 (Ascorbinatform) anreichern und so von den meisten Elementen trennen läßt. Die Trennung von den mitadsorbierten Elementen erfolgt durch Waschen des Harzes mit natriumfluoridhaltiger 0,1 n Schwefelsäure und darauffolgende Elution des Titans mit wasserstoffperoxydhaltiger 0,1 n Schwefelsäure. Die quantitative Bestimmung des Titans im Eluat wird dann spektrophotometrisch unter Verwendung von Ascorbinsäure als photometrischem Reagens durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Friedrich Hecht für seine Unterstützung, die für das Zustandekommen dieser Arbeit von großem Nutzen war, bestens danken.

Literatur

[1] Hines, E., u. D. F. Boltz: Analyt. Chemistry **24**, 947 (1952); vgl. diese Z. **139**, 437 (1953). — [2] Korkisch, J.: Mikrochim. Acta (Wien), im Druck. — [3] Korkisch, J., P. Antal u. F. Hecht: Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 693; vgl. diese Z. **175**, 135 (1960). — [4] Korkisch, J., u. G. Arrhenius: Analyt. Chemistry, im Druck. — [5] Korkisch, J., u. A. Farag: diese Z. **166**, 170 (1959). — [6] Korkisch, J., u. A. Farag: diese Z. **166**, 181 (1959). — [7] Korkisch, J., u. A. Farag: Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 646; vgl. diese Z. **169**, 148 (1959). — [8] Korkisch, J., u. A. Farag: Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 659; vgl. diese Z. **169**, 142 (1959). — [9] Korkisch, J., A. Farag u. F. Hecht: Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 415; vgl. diese Z. **168**, 61 (1959). — [10] Korkisch, J., u. F. Tera: Anal. chim. Acta (Amsterdam), im Druck. — [11] Samuelson, O.: Ion Exchangers in Analytical Chemistry. New York: Wiley; Stockholm: Almqvist & Wiksell, **1953**. — [12] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals. 2nd Edit., New York: Intersci. Publ. **1950**, S. 512.

Dr. J. Korkisch,
Analytisches Institut der Universität, Wien IX, (Österreich), Währinger Straße 38

Aus dem Analytischen Institut der Universität Wien

Beiträge zur analytischen Chemie des Zirkoniums

VII. Komplexometrische Titration von Zirkonium und Hafnium unter Verwendung von Solochromschwarz 6 BN als Indicator*

Von
J. Korkisch

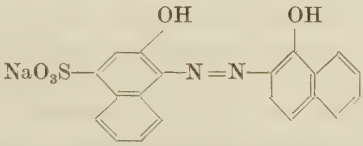
(Eingegangen am 18. August 1960)

In der ersten Arbeit dieser Serie[2] wurde schon eine Methode zur chelatometrischen Bestimmung von Milli- und Mikrogrammengen Zirkonium unter Verwendung des Azofarbstoffes Solochrome Violett R

* VI. Mitteilung: Korkisch, J.: diese Z. **176**, 403 (1960).

beschrieben. Wie Versuche mit reinen Hafniumverbindungen gezeigt haben, ist allerdings der Farbumschlag bei der Hafniumtitration, die analog zur Zirkoniumtitration durchgeführt wurde, relativ schlecht erkennbar, so daß die Zirkoniumtitration in Anwesenheit von größeren Hafniummengen ungenau wird. Aus diesem Grund wurde versucht, einen anderen Indicator zu finden, mit dem sowohl bei der Zirkonium- als auch bei der Hafniumtitration ein scharfer Farbumschlag zu erzielen ist.

Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von Azofarbstoffen auf ihre Brauchbarkeit untersucht. Unter diesen erwies sich der auch zur direkten komplexometrischen Titration von Uran(IV)[1] verwendbare Azofarbstoff Solochromschwarz 6 BN (1-[2-Hydroxy-1-naphthylazo]-2-naphthol-4-sulfonsäure) als geeignet:



Dieser Farbstoff bildet in salzsaurer methanolischer Lösung sowohl mit Zirkonium als auch mit Hafnium einen tiefblau gefärbten Komplex, der nach Zugabe von ÄDTA im Endpunkt der Titration die rote Farbe der Blindlösung annimmt.

Dieser Farbumschlag ist bei der Hafniumtitration wesentlich besser zu erkennen als der Farbumschlag mit Solochrome Violett R, so daß die neue Methode besonders dann von Nutzen sein dürfte, wenn das Zirkonium von relativ viel Hafnium begleitet wird. Der Wert der Methode wird allerdings dadurch etwas eingeschränkt, daß Fremdionen wesentlich mehr stören als bei der früher beschriebenen Titration von Zirkonium mit Solochrome Violett R als Indicator[2].

Lösungen und Reagentien

Zirkoniumstandardlösungen wurden nach den in der ersten Mitteilung[2] gemachten Angaben hergestellt.

Hafniumstandardlösungen. Eine genau gewogene Menge an HfO_2 (99,7—99,9% rein) wurde in einer Platinschale mit überschüssiger Flußsäure versetzt; die Lösung wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Das entstandene Hafniumfluorid wurde dann portionsweise in insgesamt 100 ml 0,1 n Salzsäure gelöst. Der Hafniumgehalt dieser Lösung betrug 1 mg Hafnium/ml. Aus dieser Stammlösung wurden durch weiteres Verdünnen mit 0,1 n Salzsäure Lösungen mit geringeren Hafniumgehalten hergestellt.

Aluminiumchloridlösung. Eine geeignete Menge an $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ p.a. wurde in 1 n Salzsäure gelöst, so daß eine Lösung entstand, die 0,4 g dieser Verbindung/ml, d. h. 44,7 mg Aluminium/ml, enthielt.

Farbstofflösung. Es wurde eine 0,05%ige methanolische Lösung von Solochromschwarz 6BN (Imperial Chemical Industries Ltd., Hexagon House, Blackley, Manchester) verwendet.

ÄDTA-Lösungen wurden in bekannter Art hergestellt[2]. 1 ml 0,001 m ÄDTA-Lösung entspricht 91,22 µg Zirkonium bzw. 178,6 µg Hafnium.

Lösungen anderer Elemente. Es wurden wäßrige oder 0,1 n salzsaure Lösungen sehr vieler Elemente aus p.a. Reagentien bereitet.

Einfluß der Acidität, Temperatur, Methanol- und Farbstoffkonzentration

1 ml der Zirkoniumstandardlösung, die 2 mg Zirkonium/ml enthielt, wurde mit dest. Wasser auf 10 ml verdünnt, mit 1 ml der Farbstofflösung versetzt und dann mit 0,001 m ÄDTA-Lösung gegen eine auf gleiche Weise hergestellte zirkoniumfreie Lösung titriert. Im Verlauf der Titration fiel ein Niederschlag aus (möglicherweise ein Zirkonium-ÄDTA-Farbstoffkomplex), der durch Zugabe von 10 ml Methanol in Lösung gebracht werden konnte. Hierauf wurde die Titrierlösung im kochenden Wasserbad erwärmt und die Titration zu Ende geführt. Im Endpunkt erfolgte der Farbumschlag von Blau nach dem Rot der Blindlösung sehr scharf. Analog bei anderen Salzsäure- und Methanolkonzentrationen durchgeführte Titrationen zeigten, daß der Farbumschlag im Aciditätsbereich 0,01—0,5 n Salzsäure bei Anwesenheit des gleichen Volumens an Methanol am schärfsten ist. Auch die Temperaturerhöhung im kochenden Wasserbad wirkt sich günstig auf die Schärfe des Farbumschlags aus. Bezüglich des Einflusses der Farbstoffkonzentration auf die genaue Ermittlung des Endpunktes wurde festgestellt, daß 1 ml der 0,05%igen Farbstofflösung/20 ml Titriervolumen (nach Zusatz von Methanol) die geeignetste Menge ist.

Die für Zirkonium angegebenen Titrationsbedingungen sind auch in Hinsicht auf Hafnium optimal. Um die Titration unserer Hafniumfluoridlösung zu ermöglichen, mußten die Fluorionen durch Zugabe von 1 ml der Aluminiumchloridlösung maskiert werden.

Tabelle

Eingesetzte Menge Zirkonium mg	Gefundene Menge Zirkonium mg	Fehler %	Eingesetzte Menge Zirkonium µg	Gefundene Menge Zirkonium µg	Fehler %
100,00	100,10	+ 0,1	500,0	500,8	+ 0,16
50,00	50,05	+ 0,1	500,0	492,3	— 1,54
25,00	24,90	— 0,4	200,0	192,6	— 3,07
20,00	20,00	± 0,0	200,0	207,5	+ 3,75
10,00	10,03	+ 0,3	100,0	95,3	— 4,70
5,00	5,02	+ 0,4	100,0	98,8	— 1,2
2,00	2,02	+ 1,0	50,0	48,3	— 3,04
2,00	1,98	— 1,0	20,0	21,2	+ 6,00
1,00	1,00	± 0,0			
1,00	0,98	— 2,0			

Das Titriervolumen wurde jeweils so gewählt, daß 1—2 mg oder weniger Zirkonium bzw. Hafnium/ml vorhanden waren.

Empfindlichkeit und Genauigkeit

In der Tabelle sind die Ergebnisse einer Anzahl von Zirkoniumtitrationen wiedergegeben, die nach der Arbeitsvorschrift auf dieser Seite ausgeführt worden sind.

Der prozentuelle Titrationsfehler liegt wie ersichtlich im Milligrammbereich bei etwa $\pm$ 2%, im Mikrogrammbereich bei $\pm$ 5—6%.

Bei der analog ausgeführten Hafniumtitration ergaben sich etwas größere Fehler, nämlich 0.2—2,5% oder 2,5—10% im Milli- bzw. im Mikrogrammbereich. Die Fehler sind aber immer noch wesentlich geringer als bei Verwendung von Solochrome Violett R, wo die Fehler 5—6% (im Milligrammbereich) und 15—30% (im Mikrogrammbereich) erreichen.

Einfluß von Fremdionen

Die Zirkonium- bzw. Hafniumtitration wird gestört durch folgende Ionen: Sn^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Ti^{4+}, Th^{4+}, V^{5+}, Cr^{3+}, Mo^{6+}, U^{4+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Sulfat, Phosphat, Fluorid und Nitrat.

Diese Ionen lassen sich durch Anwendung einer früher beschriebenen Ionenaustauschmethode[3] quantitativ von Zirkonium und Hafnium trennen, so daß sie danach die beschriebene Titrationsmethode nicht mehr zu stören vermögen. Der Einfluß von Fluoridionen kann durch Zugabe einer 1 n salzsauren Aluminiumchloridlösung vollständig ausgeschaltet werden. Eine Maskierung durch Thoriumionen[2] ist hier nicht möglich, da größere Mengen an Thorium die Titration stören.

Arbeitsvorschrift

Die zirkonium- bzw. hafniumhaltige Probe (z. B. das bei einer Ionenaustauschoperation erhaltene reine Zirkonium- oder Hafniumfluorid) wird portionsweise mit insgesamt 9 ml 0,1 n Salzsäure in einen geeigneten Titrierkolben gebracht (bei Anwendung des ersten Säureanteils soll die Lösung etwas auf dem Wasserbad erwärmt werden) und 1 ml der Farbstofflösung zugesetzt. Hierauf fügt man 1 ml der Aluminiumchloridlösung zu, verdünnt die Lösung mit 10 ml Methanol und erwärmt kurz auf dem Wasserbad. Je nach der zu erwartenden Zirkonium- oder Hafniummenge wird dann die warme Lösung mit einer 0,1, 0,01 oder 0,001 m ÄDTA-Lösung gegen eine auf analoge Art bereitete Blindlösung titriert, wobei im Endpunkt ein scharfer Umschlag von Blau nach Rot erfolgt.

Zusammenfassung

Als geeigneter Metallindicator zur komplexometrischen Bestimmung von Zirkonium und Hafnium erweist sich Solochromschwarz 6BN. Dieser Azofarbstoff bildet mit Zirkonium oder Hafnium in salzsaurer methanolischer Lösung einen blauen Komplex. Der Farbumschlag im Endpunkt erfolgt von Blau nach Rot. Der störende Einfluß von Fluoridionen kann durch Zusatz einer 1 n salzsauren Aluminiumchloridlösung ausgeschaltet werden.

Literatur

[1] Korkisch, J.: Anal. chim. Acta (Amsterdam), im Druck. — [2] Korkisch, J., u. A. Farag: diese Z. **165**, 6 (1959). — [3] Korkisch, J., u. A. Farag: diese Z. **166**, 170 (1959).

Dr. J. Korkisch,
Analytisches Institut der Universität, Wien IX, (Österreich), Währinger Straße 38

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Hochfrequenzluminescenzspektren. *Mit einem selbstgebauten Hochfrequenzgenerator*, der eine sinusförmige, zwischen 5 und 15 kV variable Wechselspannung von 200 kHz liefert, untersuchen T. Given, R. J. Magee und C. L. Wilson[1] die *Spektren von Luft, Kohlendioxyd, Sauerstoff, Schwefeldioxyd, Stickstoff und Argon.* Die zu untersuchenden Gase werden dazu in ein 5 cm langes gläsernes Entladungsgefäß von 1 cm ⌀ gefüllt, dessen Innenelektrode aus einem glasüberzogenen Wolframdraht besteht. Eine außen um das Gefäß gewickelte Metallfolie ist geerdet. Zum Lichtdurchtritt ist ein Quarzfenster aufgekittet. Das Gefäß wird auf 10^{-3} Torr evakuiert, mit dem zu untersuchenden Gas gespült, wieder auf 10^{-3} Torr evakuiert, erneut mit dem Gas gefüllt und bei eingeschaltetem Generator der Druck auf den Optimaldruck für die Intensität eingestellt. Die Intensitäten messen die Verff. mit einem Hilger-Uvispek-Spektralphotometer, das mit einem Schreiber ausgestattet ist. In Diagrammen und Tabellen sind die Spektren der einzelnen Gase angegeben. Die optimalen Drucke sind für Luft 0,8—1,0, für Sauerstoff 0,2—2,0, für Kohlendioxyd 0,7—1,5, für Schwefeldioxyd 0,1—0,2, für Stickstoff 1,5—4,0 und für Argon 0,3—3,0 Torr.

[1] Talanta (London) **3**, 191—199 (1959). Univ. Belfast (Nordirland).

F. Rosendahl

Ein Potentiostat für elektrogravimetrische Analysen wurde von J. F. Herringshaw und P. F. Halfhide[1] beschrieben. In Abweichung zu den in Amerika üblichen Potentiostaten wird bei diesem Gerät die Spannungsänderung über einen Gleichstromverstärker dem Motor als Regelgröße zugeführt, der die geforderte Spannung über einen Regeltransformator wieder einstellt. Die besonderen Vorzüge dieses in Aufbau, Schaltung und Wirkungsweise ausführlich beschriebenen Potentiostaten sind die Empfindlichkeit auf ± 2,5 mV, eine hohe Nullpunktstabilität, hoher Eingangswiderstand, schnelles unverzögertes Ansprechen des Servomotors und eine relativ hohe Glättungswirkung im Verlauf einer Elektrolyse, da die Spannungsschwankungen selbst bei einem Elektrolysestrom von 2,5 A durch eine Zelle von 1 Ohm 3 mV nicht übersteigen. Das Gerät ist äußerst vielseitig verwendbar, z. B. auch für elektrolytische Trennungen an der Quecksilberkathode oder für coulometrische Analysen, aber auch für automatische Titrationen.

[1] Analyst **85**, 69—74 (1960). Imp. Coll. of Sci. a. Technol., London (England).

K. Cruse

Die Rechteckwellenelektrolyse (square-wave-Elektrolyse) wird von W. M. Smit und M. D. Wijnen[1] als neues und einfaches Verfahren zur *Bestimmung von Übergangskoeffizienten und Austauschstromdichten bei Elektrodenreaktionen* vorgeschlagen. Wird nämlich der polarisierbaren Elektrode nicht wie bisher üblich nur

eine Spannungsänderung (potential-step), sondern werden cyclisch wiederkehrende Spannungsstöße überlagert, dann ist die Stromänderung oscillographisch bequem beobachtbar, vor allem auch erkennbar, wann sich ein stationärer Zustand eingestellt hat, d. h. es können auch Aussagen über die potentiostatischen Bedingungen erfolgen, die nach der bisherigen Methode einfach als erfüllt vorausgesetzt werden. Außerdem ist die Methode weder an kleine Amplituden gebunden noch auf reversible Systeme beschränkt. Die Grundlagen der Methode werden ausführlich mathematisch beschrieben; die zur Bestimmung von Übergangsfaktoren und Austauschstromdichten erforderlichen Beziehungen werden abgeleitet und diskutiert.

[1] Rec. Trav. chim. Pays-Bas **79**, 5—21 (1960). Reichsuniv. Utrecht (Niederlande).
K. Cruse

In einer 2. Mitteilung geben M. D. Wijnen und W. M. Smit[1] ergänzend auch einen entsprechenden Bericht über die *analoge Methode mit cyclisch überlagerten Stromstößen (cyclic current-step method)*, speziell zur *Bestimmung von Austauschstromdichten* an polarisierbaren Elektroden. Als besonderer Vorteil dieser Methode wird hervorgehoben, daß neben der Austauschstromdichte auch Aussagen über den Einfluß der Doppelschicht-Kapazität zugänglich werden, ferner daß eine Eliminierung auch unbekannter Kettenwiderstände einfach möglich ist. Wesentlich ist ferner, daß die Austauschstromdichte auch dann zugänglich ist, wenn der Rechteckwellenstrom nicht symmetrisch ist (Coulomb-Asymmetrie). Die Grundlagen der Methode sind ausführlich mathematisch behandelt. Abschließend wird auch der Weg zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten aufgezeigt.

[1] Rec. Trav. chim. Pays-Bas **79**, 22—40 (1960). Reichuniv. Utrecht (Niederlande).
K. Cruse

Trennung einiger Radionuklide durch „fokussierenden" Ionenaustausch. V. P. Švedov, Ten Ten und A. V. Stepanov[1] trennen trägerlose Mengen von ^{90}Sr-^{90}Y, ^{90}Sr-^{90}Y-^{144}Ce, ^{144}Ce-^{140}La und Ce-Pr (nicht vollständig) elektrophoretisch, indem sie am Adsorbens mittels eines elektrischen Feldes einen Konzentrationsgradienten der Komplexe bildenden Substanz aufrecht erhalten. Dadurch wird erreicht, daß in Zonen höherer Konzentrationen des Komplexbildners andere geladene Komplexionenformen vorliegen als in Bereichen niedrigerer Konzentration. Ihrer elektrischen Ladung entsprechend wandern die Ionen an die Anode oder Kathode und können somit getrennt und an bestimmten Stellen des Adsorbens geortet werden. Als Adsorbens dient Filterpapier, als organisches Laufmittel Tetrachlorkohlenstoff. Elektrolysiert wird mit 20—30 V/cm und 2—10 Milliamp. In 5—10 min ist das Verfahren, das sich von elektrochromatographischen und elektrophoretischen in der Ausführung nicht unterscheidet, beendet. Die Zone, in der sich ein Radionuklid angereichert hat, wird autoradiographisch ermittelt, während die Identifizierung der vorliegenden Nuklide an Hand der maximalen β-Energie vorgenommen wird. Als Komplexbildner dienen Citronensäure oder (besser) ÄDTA, bzw. Gemische beider.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 16—19 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Technol. Inst., Leningrad.
O. Gautsch

Eine rein instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse ohne chemische Operationen beschreiben V. P. Guinn und C. D. Wagner[1]. Sie besteht allein aus einer Neutronenaktivierung und anschließenden Gammastrahlenspektrometrie und wurde von den Verff. für 27 Elemente durchgeführt mit dem verhältnismäßig schwachen Wärmeneutronenfluß aus der Van de Graaffschen Beschleuniger-Photoneutronenquelle von 10^8 n/sec/cm^2 (gegenüber einem typischen Kernreaktorneutronenfluß von 10^{11}—10^{13} n/sec/cm^2). In manchen Fällen stellte man eine

Empfindlichkeit bis zu 1 ppm fest. Das Verfahren ist nicht nur für Spurenanalysen, sondern auch für große Konzentrationen verwendbar wegen der geringen Selbstabsorption von Neutronen und γ-Strahlen; für die Aktivierung und Zählung einer Probe braucht man nur etwa 10 min. Man kann Aktivitäten mit Halbwertszeiten zwischen Minuten und Stunden nehmen, die kleinste nachweisbare Aktivität beträgt 1000 γ-Zerfälle/min. Die γ-Strahlspektren von neutronenaktivierten Proben der 27 Elemente wurden mit einem 7,6 cm-Natriumjodidkristall-Zähler und einem 100-Kanalimpulsanalysator gemessen; als Neutronenquelle diente ein 3 MeV van de Graaff-Vertikalelektronenbeschleuniger. Näher beschrieben werden die *Analysen von Polymeren auf Chlor*, von *organischen Äthern auf Brom*, von *frischen Crack-Katalysatoren auf Aluminium und Magnesium*, von *Reformkatalysatoren auf Aluminium, Platin und Chlor*, von *Hydrodesulfurierungskatalysatoren*, von *mit Natriumarsenit vergifteten Schwefelsäure-Katalysatoren* auf *Natrium, Arsen und Mangan* sowie von *zahlreichen organischen Substanzen auf Natrium und Arsen.*

[1] Analyt. Chemistry **32**, 317—323 (1960). Shell Development Co., Emeryville Calif. (USA). LISELOTT JOHANNSEN

Zur radiochemischen Abtrennung durch Amalgamaustausch liefern J. R. DEVOE, C. K. KIM und W. W. MEINKE[1] einen Beitrag. Die Elemente *Bi, Cd, In, Pb, Sr, Tl* und *Zn* tauschen aus verdünnten Amalgamen bis zu Mikrogrammmengen ihrer Ionen in wäßriger Säure- oder Salzlösung mit Ausbeuten von 49—94% in wenigen Minuten aus. Sind im Amalgam mehr inaktive Atome als Radioisotope in der Lösung, erfolgt der Austausch so, daß bald alle Aktivität im Amalgam gesammelt wird. Bei Ga und Sn konnte kein Austausch beobachtet werden. — *Arbeitsweise.* 2 ml der Lösung, die das auszutauschende Radioelement enthält, werden in ein 50 ml-Zentrifugenglas gebracht und 0,5 g 2%iges Amalgam (hergestellt durch Lösen des betreffenden reinen Metalls in Quecksilber bzw. bei Sr durch Reduzieren von Strontiumnitratlösung mit Natriumamalgam) mit einer Mikropipette zugefügt (Volumenverhältnis Lösung zu Amalgam 40:1). Die Flüssigkeiten werden 5 min sehr schnell gerührt und dann wird die Aktivität in einem Teil der Lösung gemessen. — So ist die schnelle Abtrennung von manchen Radioisotopen in befriedigender Ausbeute möglich.

[1] Talanta (London) **3**, 298—299 (1960). Univ. Ann Arbor, Mich. (USA).
H. HAUG

Polarographische Untersuchung der Kupfer- und Zinnsalze in flüssigem $NH_4J \cdot nNH_3$. W. HUBICKI und S. JUSIAK[1] haben in Fortsetzung ihrer polarographischen Untersuchungen in flüssigen Ammoniumsalzammoniakaten[2] über das polarographische Verhalten von Kupfer- und Zinnsalzen im flüssigen Ammoniumjodidammoniakat ($NH_4J \cdot nNH_3$) berichtet. Herstellung und Reaktionen mit dieser zwischen $-10°$ C und $+17°$ C verwendbaren Lösung werden eingehend erörtert, die Messungen werden bei 10° C ($\pm 2°$ C) an der Quecksilbertropfelektrode ($t = 2$ sec, $m = 3$ mg/sec, 65 cm Hg-Säule) gegen eine Quecksilberbodenelektrode ausgeführt. Qualitativ gut ausgebildete Stufen liefern Pb, Tl^{I}, Cu^{I}, Cu^{II}, Sb^{III}, Sn^{IV}, JO_3^-, BrO_3^- und CrO_4^{2-}. Cu^{I}- und Cu^{II}-Salze liefern eine Stufe bei $E_{1/2} = -0{,}22$ V, Cu^{II}-Lösungen zusätzlich Störungen bei $-0{,}02$ V, die auch bei Anwesenheit von Jod auftreten, so daß auf Zersetzung des CuJ_2 zu $CuJ + 1/2\,J_2$ geschlossen und die Stufe bei $-0{,}22$ V der Reduktion $Cu^{I} \rightarrow Cu$ zugeordnet wird, ein Schluß, der durch Aufnahme von dE/dt-E-Oscillopolarogrammen erhärtet wird. Die Stufenhöhe wächst linear bei Gehalten von 0,028—0,200 mg Cu/ml. Bei Zinnverbindungen wird nur mit $SnBr_4$ und SnJ_4 eine auswertbare Stufe bei $E_{1/2} = -1{,}10$ V erhalten, die der Reduktion zu Sn^{II} zugeordnet werden muß.

Auch die Höhe dieser Stufe steigt linear mit der Konzentration von 0,6 bis 3,6 mg SnJ_4/ml an.

[1] Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sect. AA, **12**, 119—128 (1960). Univ. Lublin (Polen). — [2] Siehe u. a. W. Hubicki u. J. Matysik: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska AA, **9**, 1 (1954); **11**, 39 (1956). — Hubicki, W.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska AA, **10**, 43 (1955). — Hubicki, W., u. Z. Zychiewicz: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska AA, **9**, 71 (1954). — Hubicki, W., u. H. Groszek: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska AA, **11**, 29 (1956). K. Cruse

Die chromatographische Analyse an neutralen und gepufferten Platten aus Kieselgel oder an imprägnierter sowie nichtimprägnierter Cellulose untersuchen K. Teichert, E. Mutschler und H. Rochelmeyer[1]. Unter Verwendung von Laufmitteln, die (alkalisch) aus Ammoniak und Äthanol oder (sauer) aus Phenol oder Butanol, Eisessig und Wasser bestehen, gelingt an *Kieselgelplatten* die Trennung von *12 Aminen*. Dabei erweisen sich phosphat- oder acetatgepufferte Platten als besser geeignet als neutrale. An neutralen Platten lassen sich die Trennungen verbessern, wenn man die Amine in die *3,5-Dinitrobenzamide* überführt. Die R_f-Werte mit Chloroform-Äthanol (9:1) sind dann mehr voneinander unterschieden. Dieses Laufmittel eignet sich auch zur Trennung von *Purinderivaten* an gepufferten Kieselgelplatten. — *Celluloseplatten*, die mit Formamid imprägniert sind, eignen sich zur Trennung von *wasserunlöslichen Mutterkornalkaloiden*, wobei Mischungen aus Benzol, Heptan und Chloroform als Laufmittel verwendet werden. Nichtgepufferte Celluloseplatten sind zur Trennung von *Aminosäuren* mit Partridge-Gemisch geeignet. Die Trennung von Aminen gelingt an diesem Adsorbens mit dem Laufmittel Amylalkohol-Eisessig-Wasser (4:1:5).

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **100**, 283—286 (1960). Univ. Mainz.
E. Müller, Würzburg

Reaktionskinetische Untersuchungen über die Fällung von Zink in saurer Lösung als Sulfid durch Thioacetamid stellen D. F. Bowersox, D. M. Smith und E. H. Swift[1] an. In stark sauren Lösungen mit p_H unter 2,5 ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Fällung von Zinksulfid die Hydrolyse des Thioacetamids zu Schwefelwasserstoff. Bei Beginn der Fällung treten Übersättigungserscheinungen auf. Die Reaktion ist bezüglich der Thioacetamid- und H^+-Ionenkonzentration 1. Ordnung. Im p_H-Bereich zwischen 4,5—6,3 verläuft die Fällung nach der Geschwindigkeitsgleichung: $-d[Zn^{2+}]/dt = K_\alpha \cdot [Zn^{2+}]\ [CH_3CSNH_2]/[H^+]^{1/2}$. Die Geschwindigkeitskonstante K_α beträgt: $4{,}2 \cdot 10^{-4}\ l^{1/2} \cdot M^{1/2} \cdot min^{-1}$ bei 90° C. Fällungen nach dieser Geschwindigkeitsgleichung treten auf bei p_H-Werten, die höher sind als jene, bei denen Zink mit H_2S gefällt wird. Von analytischer Bedeutung ist, daß bei korrekter Einstellung des p_H-Wertes und richtiger Zeitkontrolle eine *Trennung Zink-Blei* bzw. *Zink-Nickel* durch Fällung als Sulfid mit Thioacetamid möglich ist. Spektralphotometrische Studien ergaben, daß in neutraler Lösung keine Zink-Thioacetamidkomplexe gebildet werden.

[1] Talanta (London) **3**, 282—295 (1960). Inst. Technol., Pasadena, Calif. (USA).
H. Zimmer

Die spektrophotometrische Bestimmung von Metallen mit Oxin und 8-Hydroxychinaldin durch Chloroform-Extraktion haben K. Motojima und H. Hashitani[1] erneut überarbeitet, weil in der Literatur widersprechende Angaben über diese Methoden zu finden sind. — *Ausführung.* 3 ml der 1%igen Reagenslösung werden zu der Metallösung gegeben, die auf einen bestimmten p_H-Wert eingestellt wird. Die Lösung mit etwa 50 ml Volumen wird nun 1 min lang mit 10,0 ml Chloroform geschüttelt und der Extrakt bei einer geeigneten Wellenlänge gemessen. Die

Tabelle 1. *Extraktion und photometrische Bestimmung von Metalloxinaten*

Metall	Optimaler p_H-Bereich	Absorptionsmaximum in nm	Empfindlichkeit[2]	Arbeitsbereich[3] in μg
Al	4,5 ~ 10,7	390	0,0250	2 ~ 50
Cr^{III}	6,8 ~ 8,0	420	0,0140	3 ~ 80
Co	7,3 ~ 8,2	420	0,0147	3 ~ 80
Cu	2,8	410	0,0088	6 ~ 140
Ga	3,0 ~ 11,7	390	0,0100	5 ~ 100
In	4,0	400	0,0060	8 ~ 180
Fe^{III}	2,4	470, 580	0,0105, 0,0071	5 ~ 100
Pb	8,2 ~ 11,0	400	0,0025	20 ~ 450
Mn^{II}	9,0 ~ 10,5, 12,0	395	0,0188	3 ~ 70
Mo^{VI}	2,0 ~ 5,6	373 (380[4])	0,0083	6 ~ 100
Ni	5,5 ~ 8,8	380	0,0095	5 ~ 100
Nb^{V}	2,8 ~ 10,5	385	0,0105	5 ~ 100
Tl^{III}	4,0	402 (400[4])	0,0038	15 ~ 350
Th^{IV}	7,5 ~ 9,5	377 ~ 8 (380[4])	0,0050	10 ~ 300
Ti^{IV}	4,0 ~ 9,0	385	0,0147	3 ~ 100
Ti-(H_2O_2)	3,8 ~ 5,4	425	0,0105	5 ~ 100
U^{VI}	7,0 ~ 9,0	380	0,0030	17 ~ 400
V^{V}	3,2 ~ 5,1	370, 550[4]	0,0067	7 ~ 170
W^{VI}	3,0 ~ 4,3	367 ~ 8 (380[4])	0,0026	19 ~ 350

Tabelle 2. *Extraktion und photometrische Bestimmung von Metallchinaldaten*

Metall	Optimaler p_H-Bereich	Absorptionsmaximum in nm	Empfindlichkeit[2]	Arbeitsbereich[3] in μg
Be	7,5 ~ 8,5	380	0,0364	2 ~ 40
Cr^{III}	5,3 ~ 9,5	410	0,0142	3 ~ 80
Cu	4,2 ~ 12,5	395	0,0076	7 ~ 150
Ga	5,5 ~ 9,0	372 (380[4])	0,0075	7 ~ 100
In	4,6	390	0,0053	10 ~ 180
Fe^{III}	4,5 ~ 12,2	470, 580	0,0080	6 ~ 200
Pb	8,2 ~ 11,8	384 (385[4])	0,0028	18 ~ 350
Mo^{VI}	3,5 ~ 4,5	370 (380[4])	0,0074	7 ~ 120
Ni	8,5 ~ 10,7	372 (380[4])	0,0082	6 ~ 150
Tl^{III}	4,0	389 (390[4])	0,0033	15 ~ 350
Ti^{IV}	5,0 ~ 9,3	370 (380[4])	0,0155	3 ~ 80
V^{V}	4,0 ~ 4,8	370 (380[4])	0,0046	10 ~ 200

Messung in 10 mm-Schichtdicke. — [2] Extinktion von 1 μg Metall/10 ml $CHCl_3$. — [3] Der untere Wert entspricht einer Extinktion von etwa 0,05. — [4] Wellenlänge, bei der die Messung ausgeführt wurde.

Arbeitsbedingungen von 18 Metalloxinaten und 12 Hydroxychinaldaten, die quantitativ extrahiert werden, sind in Tab. 1 u. 2 zusammengestellt. In der Originalarbeit sind zusätzlich an 17 Kurvenbildern die einzelnen Arbeitsbedingungen erläutert. Die Abtrennung und Bestimmung des *Thalliums* wird bis in die Einzelheiten bearbeitet.

[1] Jap. Analyst **9**, 151—161 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Jap. Atom. Energ. Res. Inst. H. Pohl

Die relative Stabilität von Komplexen des 8-Mercaptochinolins mit (I) 26 Kationen sowie den Einfluß von anderen Komplexbildnern auf die Komplexbildungstendenz von I untersuchen Ju. A. Bankovsky, A. F. Ievinš und Z. E. Liepinja[1]. In saurer und alkalischer Lösung sind die Thiooxinate stabiler als die Oxinate, wenn die betreffenden Kationen Sulfide bilden, die mit Wasser nicht hydrolysiert werden (Ausnahmen: Vanadium in saurer Lösung und Niob, Tantal in alkalischer Lösung). Als Maskierungsmittel sind geeignet: konz. Salzsäure für Fe, Mo, Hg, Ag, Bi, Sn und Sb; Thioharnstoff für Cu, Ag, Au, Pt, Hg, Ru und Os; Na_2F_2 für Fe^{III} und Sn^{IV}; KCN in alkalischer Lösung für Fe^{II}, Ag, Ru, Au, Pt, Os, Ir, Pd, Ni und Co; Kaliumrhodanid für Fe^{III} und für geringe Mengen Zn und Cd; Kaliumjodid für Bi und Cd.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 4—9 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Chem. Inst. Akad. Wiss. Lettische SSR, Riga. H. Wunderlich

Rhodanid-Quecksilberkomplexe. C. J. Nyman und G. S. Alberts[1] haben eine sorgfältige Bestimmung der *Komplexbildungskonstanten für Rhodanid-Quecksilberkomplexe* auf polarographischem Wege ausgeführt und die Werte für die Komplexe $[Hg(SCN)_j]^{(2-j)}$ für $j = 2-4$ mit Literaturdaten verglichen. Verwendet werden $1-10^{-4}$ n Natriumrhodanidlösungen, die mit Natriumperchlorat auf konstante Ionenstärke eingestellt sind. Gemessen wird gegen eine mit $NaClO_4$-NaCl-KCl-Brücken räumlich getrennte Kalomelbezugselektrode und in von Sauerstoff befreiten Lösungen. Die zur Berechnung der Konstanten K_j verwendeten Näherungen bzw. Vereinfachungen sind ausführlich erörtert. Erhalten werden: $K_2 = 1{,}18 \cdot 10^{16}$, $K_3 = 8{,}9 \cdot 10^{18}$ und $K_4 = 8{,}7 \cdot 10^{20}$.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 207—210 (1960). State Univ. Pullman, Wash. (USA). K. Cruse

Variaminblausulfat (4-Amino-4′-methoxy-diphenylamin-sulfat) ist nach L. Erdey, E. B. Gere und E. Bányai[1] stabiler als die Base oder das Hydrochlorid und mit Erfolg als *Redoxindicator* verwendbar. Die Verff. haben z. B. *Chlorid* argentometrisch, *Ascorbinsäure* jodatometrisch und *Silber* photometrisch bei p_H 3,6 mit dem Sulfat bestimmen können. Zur *Herstellung* des Sulfates löst man 50 g der technischen Variamin-Blau-B-Base in 1,5 l warmem Wasser, setzt 5 g Natriumdithionit und 10 g Aktivkohle zu, filtriert nach dem Aufkochen, fügt zum Filtrat 0,5 l 20%ige Glaubersalzlösung, kühlt ab und filtriert das abgeschiedene 4-Amino-4′-methoxydiphenylamin · $^1/_2 H_2SO_4$ ab. Man trocknet im Vakuumexsiccator bei Zimmertemperatur. Den Indicator stellt man durch eine Verreibung 1:400 mit wasserfreiem Natriumsulfat her und verwendet davon 200 mg für eine Titration.

[1] Talanta (London) **3**, 209—210 (1959). Techn. Univ., Budapest (Ungarn). Klaus Brodersen

Molybdänometrie. Lösungen von dreiwertigem Molybdän verwenden A. I. Busev und Li Gyn[1] für Redox-Titrationen. Wegen des niedrigen Redoxpotentials ($Mo^V/Mo^{III} = +0{,}14$ V; $Mo^{VI}/Mo^V = +0{,}53$ V in 0,25 molarer Lösung in 5 n Salzsäure) läßt sich eine solche Lösung auch zur Titration von sechswertigem Molybdän verwenden. Die Herstellung einer Lösung des dreiwertigen Molybdäns kann a) mit Hilfe von amalgiertem Zink oder b) elektrolytisch erfolgen: a) Eine Lösung von 17,7 g Ammoniummolybdat in 2 l 2 n Salzsäure wird in CO_2-Atmosphäre mit 500 g amalgamiertem Zink versetzt. Nach $1^1/_2$—2 Std wird die nun hellgrün gefärbte Lösung in CO_2-Atmosphäre in eine Flasche abgelassen, in welcher sich konz. Salzsäure oder Kaliumchlorid (100 g/l Lösung) befinden und kann dort aufbewahrt werden (HCl bzw. KCl dienen zur Stabilisierung). b) Eine Lösung

von 20 g MoO_3 in 150 ml konz. Salzsäure wird nach Verdünnen auf 200 ml unter Zwischenschaltung eines Diaphragmas an einer amalgamierten Bleikathode bei einer Stromdichte von 1—2 A/cm² in 2—3 Std elektrolytisch reduziert. (Im Anodenraum befindet sich 15%ige Salzsäure.) Die nach a) oder b) erhaltene Lösung des dreiwertigen Molybdäns wird auf die gewünschte Konzentration verdünnt und ihr Titer durch potentiometrische Titration von Kaliumdichromat, Kupfersulfat oder Ammoniummolybdat bestimmt. Die so erhaltenen salzsauren Lösungen zeigen nach 14 Tagen nur geringfügige Abnahme ihres Titers.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 668—676 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lomonosov-Univ. Moskau (UdSSR). H. Wunderlich

Über den mikroanalytischen Nachweis mechanochemischer Reaktionen berichten H. Ballczo und K. Peters[1] an Hand einiger Beispiele. So läßt sich zeigen, daß beim Ritzen eines *Calcitkristalls* mit einem scharfen Gegenstand (Diamant) unter CO_2-Verlust CaO oder $Ca(OH)_2$ entsteht. Zum Nachweis bringt man auf die Ritzspur das Feiglsche Reagens für den Nachweis basischer Verbindungen (Lösung von Silbersulfat und Mangan(II)-sulfat)[2]. Es tritt alsbald Schwarzfärbung ein. Die Reaktion tritt auch ein, wenn man feinkristallines mineralisches oder durch Fällung hergestelltes Calciumcarbonat in einer Reibschale verreibt und dann auf einer Tüpfelplatte prüft. — *Dolomit* zeigt beim Verreiben ein ähnliches Verhalten. Nach dem Verreiben können in dem Dolomitpulver Ca mit Alizarinsulfonat und Mg mit Chinalizarinlösung nachgewiesen werden, was in dem unbehandelten Dolomit nicht gelingt. — Beim Verreiben mit *Schwefelpulver* geben *Alkalicyanide* Rhodanid (mit Fe^{III} Rotfärbung), *Eisenpulver* gibt Eisensulfid (H_2S-Entwicklung mit Salzsäure).

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 291—293. Univ. Wien u. Techn. Hochsch. Wien. — [2] Feigl, F.: Mikrochem. **13**, 132 (1933); vgl. diese Z. **99**, 452 (1934). A. Kurtenacker

Mikrobestimmung von Stoffgemischen mit Hilfe der kritischen Mischungstemperatur. F. Gölles[1] untersucht das Verhalten einiger Systeme *(Äthylencyanid-Äthanol-Wasser, Acrylnitril-Äthanol-Wasser, Essigsäure-Wasser-prim.-n-Butanol, Essigsäure-Wasser-Isoamylalkohol)* in Hinblick auf ihre kritische Mischungstemperatur nach dem Mikroverfahren von R. Fischer und H. Auer[2]. Die beobachteten Gesetzmäßigkeiten werden eingehend diskutiert. Äthylencyanid ist nach R. Fischer und H. Auer[2] als Testsubstanz für die *Schnellbestimmung von Äthanol* im Bereich 0 bis etwa 40 Vol-% Äthanol brauchbar. Die Bestimmungsgenauigkeit ist allerdings gering.

[1] Mikrochim Acta (Wien) **1960**, 299—315. Univ. Graz (Österreich). — [2] Pharmaz. Zentralhalle **96**, 497 (1957); vgl. diese Z. **162** 210 (1958). A. Kurtenacker

III. Analyse organischer Stoffe

Literatur. A. I. Vogel, *Elementary Practical Organic Chemistry. Part III. Quantitative Organic Analysis.* Longmans, Green and Co., London, New York Toronto 1958.

Der vorliegende dritte Teil der praktischen organischen Chemie schließt mit Kapitel- und Seitenzählung an die beiden früher erschienenen Bände „Small Scale Preparations" (Part I) und „Qualitative Organic Analysis" (Part II) an. In 25 Kapiteln wird eine charakteristische Auswahl von Makro- und Halbmikrobestimmungsmethoden von Elementen und Gruppen gegeben. Durch Beschränkung

auf diejenigen Gruppen, die in der Praxis am häufigsten bestimmt werden müssen, ist es dem Verf. möglich, die einzelnen Bestimmungsverfahren ausführlich zu schildern. Die detaillierten Vorschriften sind alle durchprobiert und teilweise verbessert worden. Der Titration in nichtwäßrigen Lösungsmitteln, der Bestimmung unter Anwendung von Ionenaustauschern und der Karl Fischer-Titration werden eigene Kapitel gewidmet. Im Anhang finden sich Atomgewichtstabellen, Dampfdrucktabellen und Logarithmen sowie eine Literaturzusammenstellung der wichtigsten Bücher über die quantitative organische Analyse. MARGOT ZIMMERMANN

Ein Strömungsmesser für kleine Gasgeschwindigkeiten z. B. bei Verbrennungsapparaten der Mikroelementaranalyse wird von W. SIMON und G. H. LYSSY[1] beschrieben. Der Gasstrom wird in einem 3,5 mm weiten Rohr durch eine Glaspulverschicht gestaut (Korndurchmesser 0,2 -0,075 mm). Die Differenz des Druckes vor und nach dem Strömungswiderstand wird in einem Manometer (Sperrflüssigkeit: Tetraäthylenglykoldibutyläther) angezeigt. Durch Änderung der Glaspulverschicht (Schichthöhe und Korngröße) läßt sich die Anzeige des Manometers variieren. Es können Gasgeschwindigkeiten zwischen 0 und 30 ml/min gemessen werden.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 113—117. Eidgen. Techn. Hochsch. Zürich (Schweiz). G. KAINZ

Mit der Verbrennung von flüssigen Substanzen nach der Kolbenmethode von W. Schöniger[1] befaßt sich R. BENNEWITZ[2]. Der Verf. findet Verluste, wenn Flüssigkeiten mit einem Siedepunkt um 100° C nach W. SCHÖNIGER[1] in eine Capillare eingewogen und diese vor der Verbrennung zerdrückt wird. Er empfiehlt daher folgendes: Bei Flüssigkeiten, deren Siedepunkt über 200° C liegt, erübrigt sich eine Capillare; man gibt die Flüssigkeit zunächst auf ein kleines Stück Filterpapier, wägt und wickelt das Papier in ein Filterpapier der üblichen Größe ein. Flüssigkeiten mit einem Siedepunkt unter 200° C wägt man in kleine Glaskugeln (Durchmesser 5—7 mm), die mit einer Capillare von 10 mm versehen sind, ein und schmelzt die Capillare zu. Die Kugel wird ohne Zerdrücken in ein Filterpapier eingewickelt. Bei Halbmikroeinwaagen liegen die Ergebnisse innerhalb von 0,3% abs. Bei Substanzen mit hohem Halogengehalt konnten keine brauchbaren Ergebnisse erzielt werden.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 123; **1956**, 869; vgl. diese Z. **150**, 306 (1956); **154**, 158 (1957). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 54—57. VEB Fettchemie, Karl-Marx-Stadt. G. KAINZ

Über Verbesserungen bei der organischen Mikroelementaranalyse berichtet H. MALISSA[1]. Die Einwaage wird im leeren Rohr in hochgereinigtem Sauerstoff bei 1200° C verbrannt. Die Verbrennungsgase werden durch eine Pumpe mit konstantem Druck (80 mm Hg) in die Meßzellen, die durch ein Ölbad auf konstanter Temperatur gehalten werden, befördert. Das gebildete *Kohlendioxyd* wird in 0,005 n Natronlauge absorbiert. Aus der nach der Gleichung $2\,OH^- + CO_2 = CO_3^{2-} + H_2O$ auftretenden Verringerung der Äquivalentleitfähigkeit ergibt sich der Gehalt an CO_2. In der Vergleichszelle befindet sich Natronlauge gleicher Konzentration. — *Wasser* kann zunächst von wasserfreiem Kupfersulfat (4 mg/mg H_2O) aufgenommen und bei 450° C wieder frei gemacht werden. Es wird dann über eine 2 cm lange Füllung von frisch gemahlenem Calciumcarbid und Quarzwolle geleitet. Das dabei gebildete Acetylen wird in einem Mikroofen bei 1000° C über Porzellanscherben verbrannt und das entstandene CO_2 dann wie oben gemessen. Statt dessen kann das Wasser auch direkt mit CaC_2 zur Reaktion gebracht werden. Um noch vorhandenes CO_2 und SO_2 zu entfernen, wird das Acetylen über Natronasbest geleitet. — *Schwefeldioxyd* wird mit verd. Salpetersäure, Wasserstoffperoxyd + verd. Schwefelsäure

oder am besten mit einer 0,004 n $TlCl_3$-Lösung in verd. Salzsäure (p_H 3) oxydiert und ebenfalls durch Messung der Änderung der Leitfähigkeit bestimmt. — *Cl^-- und Br^--Ionen* werden durch Silberwolle entfernt. — Die Gesamtdauer einer Analyse beträgt etwa 10 min.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 127—144. Max Planck-Inst. f. Eisenforsch., Düsseldorf. G. Denk

Zur mikroanalytischen Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen verwenden N. E. Gel'man, M. O. Koršun, Van Ven'-Jun' und N. A. Balašova[1] ebenfalls eine Schnellmethode, die auf der Leitfähigkeitsmessung beruht. — *Arbeitsweise.* Die Einwaage von etwa 1 mg der zu untersuchenden Probe wird im Sauerstoffstrom (30 –35 ml/min) verbrannt. Das gebildete Wasser wird ausgefroren und das Kohlendioxyd in einer 55 ml-Meßzelle mit 0,01 n Natrium- oder Bariumhydroxydlösung aufgefangen. Die Absorptionslösung wird durch den Gasstrom gründlich gerührt und die Leitfähigkeit gemessen, die von dem Kohlenstoffgehalt der Probe bis zu 1000 μg Kohlenstoff linear abhängig ist. Das Wasser wird anschließend verdampft und im Stickstoff- oder Argonstrom über eine glühende Kohlenstoffkontaktschicht geleitet. Das dabei gebildete Kohlenoxyd wird durch Einwirkung von Kupferoxyd in CO_2 übergeführt und in der gleichen Weise wie oben bestimmt. Eine Kohlenstoffbestimmung nimmt etwa 10 min in Anspruch. Die Verff. betonen die Möglichkeit einer automatischen Ausführung des Verfahrens.

[1] Dokl. Akad. Nauk SSSR **129**, 1046—1048 (1959) [Russisch]. Inst. f. element. org. Verbind. Akad. Wiss. UdSSR. Damjana Vukanović

Mit Mikrotitrationen von organischen Basen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln befassen sich M. Gutterson und T. S. Ma[1]. Als Titrationsmittel dient Perchlorsäure in Dioxan oder Eisessig. Der Endpunkt wird potentiometrisch und visuell bestimmt. Als primärer Standard wird Kaliumhydrogenphthalat benützt. In *Essigsäure* können Basen, deren pK_B-Wert in wäßriger Lösung unter 12 liegt, potentiometrisch und mit Farbindicatoren titriert werden. Mit *Essigsäureanhydrid* läßt sich der Titrationsbereich auf Basen mit $pK_B = 13{,}5$ erweitern. Basen, die mit Essigsäureanhydrid reagieren, sind von der Titration ausgeschlossen. Die Auswahl der Indicatoren erfolgt nach der Lage des Äquivalenzpunktes (in Millivolt) bei der potentiometrischen Indikation. — *Arbeitsweise. Titration in Eisessig.* 3—5 mg Probe werden in 10 ml Eisessig gelöst und mit 30 ml Chloroform versetzt. Bei Halogensalzen setzt man 1 ml einer 6%igen Quecksilber(II)-acetatlösung hinzu. Bei visueller Titration dient Kristallviolett als Indicator (Umschlag von Violett nach Blau). — *Titration in Essigsäureanhydrid.* Die Probe wird in 1—5 ml Eisessig gelöst, der Lösung werden 30 ml Essigsäureanhydrid hinzugefügt. Die Titration wird entweder bei 20° C (z. B. Coffein) oder bei 0° C (Harnstoff) ausgeführt. — *Ameisensäure* und *Propionsäure* sind als Lösungsmittel nicht zu empfehlen, da die erstgenannte sich langsam zersetzt und die letztè nicht mit ausreichend niedrigem Wassergehalt erhältlich ist.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 1—11. Brooklyn Coll., Brooklyn, N.Y. (USA). G. Kainz

Die Bestimmung von Salzen organischer Säuren in Eisessig mit dem salzsauren Komplex von Chloraluminiumisopropylat oder mit Chloraluminiumisopropylat selbst bewerkstelligen I. Simonyi und G. Tokár[1] in Gegenwart von Chloroform und Dimethylgelb. Es wurde schon oft, aber vergebens versucht, Salzsäure in wasserfreiem Medium als Maßlösung zu verwenden; dieses Problem ist mit dem salzsauren Komplex von Chloraluminiumisopropylat gelöst, da das Reagens als „feste Salzsäure"

betrachtet werden kann. Die Salzsäure wird während des Titrierens frei und somit steht eine gut haltbare Maßlösung zur Verfügung. Der salzsaure Komplex zerfällt in Eisessig momentan in Chloraluminiumacetat und Salzsäure, und wenn das Salz einer organischen Säure, z. B. Natriumsalicylat, zugegen ist, entsteht Natriumchlorid und Aluminiumacetatsalicylat. Der salzsaure Komplex verhält sich in Eisessig wie eine zweibasische Säure. Auch Chloraluminiumisopropylat selbst kann als Maßlösung verwendet werden; in diesem Fall ist das Äquivalentgewicht gleich dem Molekulargewicht. — *Ausführung.* 0,12—0,16 g *Natriumbenzoat, Natriumphenylacetat* oder *Natriumsalicylat* werden in einem 100 ml-Kolben in 2 ml wasserfreiem Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst; nach dem Erkalten werden 20 ml wasserfreies Chloroform und 3—4 Tr. 0,1%ige chloroformische Dimethylgelblösung zugegeben, worauf mit 0,1 m Maßlösung auf Orange titriert wird. 1 ml 0,1 m Lösung vom salzsauren Komplex des Chloraluminiumisopropylats entspricht 28.822 mg Natriumbenzoat, 31,624 mg Natriumphenylacetat bzw. 32,022 mg Natriumsalicylat. 1 ml 0,1 m Lösung von Chloraluminiumisopropylat entspricht jeweils der Hälfte. Zur Herstellung einer 0,1 m Lösung von Chloraluminiumisopropylat werden 9 g in 100 ml Chlorbenzol gelöst und mit wasserfreiem Chloroform auf 500 ml ergänzt. Die Bereitung der 0,1 m Lösung des salzsauren Komplexes von Chloraluminiumisopropylat ist schon beschrieben worden[2]. Die Einstellung der Maßlösungen geschieht mit bei 130° C getrocknetem Natriumsalicylat.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **66**, 74—76 (1960) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Vereinigte Arzneimittel- und Nährmittelfabrik, Budapest. — [2] Tokár, G., u. I. Simonyi: Magyar Kémiai Folyóirat **64**, 94, 152, 379 (1958); vgl. diese Z. **165**, 318 (1959); **166**, 458 (1959); **169**, 384 (1959). J. Plank

Als Reagens zum Nachweis von Nitrosoverbindungen benutzt V. Anger[1] eine *Lösung von Diphenylbenzidin in 85%iger Schwefelsäure*, die mit Nitrosoverbindungen durch Oxydation einen blauen chinoiden Farbstoff gibt (Reaktionsgleichung im Original). Bei der Reaktion wird keine salpetrige Säure abgespalten; die Oxydation wird durch die Nitrosogruppe selbst bewirkt. Nur echte Nitrosoverbindungen geben diese Farbreaktion. Isonitrosoverbindungen, die als Oxime aufzufassen sind, z. B. Isonitrosocampher, reagieren nicht. — *Ausführung.* 1 Tr. der Probelösung oder eine Spur der festen Probe wird mit 0,5 ml Reagenslösung, die man sich durch Lösen von 10 mg Diphenylbenzidin in 10 ml Schwefelsäure (3 + 1) herstellt, versetzt und — falls nicht sofort Blaufärbung eintritt — im Wasserbad erwärmt. Die Erfassungsgrenzen in Mikrogramm werden für einige Nitrosoverbindungen wie folgt angegeben: *Nitrosobenzol* 1 μg, *p-Nitrosodimethylanilin* 1, *Nitrosoantipyrin* 2, *p-Nitrosophenol* 0,2, *5-Nitroso-8-hydroxychinolin* 0,4, *p-Nitrosophenylhydroxylamin* 30, *1-Nitroso-2-naphthol* 20, *2-Nitroso-1-naphthol* 10. Es stören stark oxydierende Substanzen wie Nitrate, Nitrite, Chlorate, Bromate, Ester der Salpetersäure und der salpetrigen Säure, organische Verbindungen, die aktives Chlor enthalten, und eine Reihe von Chinonen.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 58—61. Lab. Dr. V. Anger, Wien.
Margot Zimmermann

Zur quantitativen Bestimmung von Formaldehyd neben Hexamethylentetramin eignet sich nach eingehenden Untersuchungen von W. Diemair und A. Heiligenthal[1] die *Farbreaktion mit Phloroglucin* in der von F. Judd[2] beschriebenen Ausführungsart. — *Arbeitsweise.* Die klare Untersuchungslösung wird so verdünnt, daß 1 ml zwischen 2 und 55 μg Formaldehyd enthält. Zu 10 ml gibt man 1 ml 0,5%ige Phloroglucinlösung in 33%iger Natronlauge und colorimetriert sofort. Die Auswertung erfolgt mit einer aus reinen Formaldehydlösungen aufgestellten

Eichkurve. — Verff. untersuchen die Spaltung des Hexamethylentetramins in die Komponenten Formaldehyd und Ammoniak in Abhängigkeit vom Säuregrad, der Temperatur und der Zeit. Im alkalischen Gebiet tritt keine nennenswerte Formaldehydabspaltung ein.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **111**, 208—214 (1960). Univ. Frankfurt a. M. — [2] Z. allg. österr. Apotheker-Verein **58**, 1167; vgl. diese Z. **44**, 441 (1905). H. Garschagen

Die Neutralisationsäquivalente von Estern der 3,5-Dinitrobenzoesäure bestimmen W. T. Robinson jr., R. H. Cundiff, A. J. Sensabaugh und P. C. Markunas[1] wie folgt: 2—20 mg Substanz werden in 50 ml Pyridin gelöst und 30 min am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wird potentiometrisch unter Durchleiten von Stickstoff mit 0,01 n Tetrabutylammoniumhydroxydlösung titriert. — Verff. untersuchen die Dinitrobenzoate von 25 verschiedenen Alkoholen.

[1] Talanta (London) **3**, 307—310 (1960). R. J. Reynolds Tobacco Comp., Winston-Salem, N. C. (USA). H. Garschagen

Ein Verfahren zur Bestimmung der Ungesättigtheit von ungesättigten Polyestern wird von K. Maros-Gréger, I. Vancsó-Szmercsányi und E. Makay-Bódi[1] beschrieben. Da die erforderliche Verseifung mit alkoholischer Kalilauge keine richtigen Ergebnisse liefert, wird nach P. Fijolka, J. Lenz und F. Runge[2] wäßrige Natriumhydroxydlösung verwendet, welche mit der acetonischen Lösung des Polyesterharzes 1 Std geschüttelt wird. Der Natriumhydroxyd-Überschuß wird gegen Phenolphthalein mit 0,5 n Salzsäure neutralisiert, die Lösung eingetrocknet und der Rückstand in 100 ml Wasser gelöst. Die Bestimmung der Ungesättigtheit ist dann durch Bromieren mit Bromchlor nach E. Schulek und K. Burger[3] in der wäßrigen Lösung des verseiften Harzes auf $\pm$ 1,5% genau ausführbar. (Man versetzt 10 ml der zu prüfenden Lösung mit 20 ml KBr enthaltender 0,1 n $KBrO_3$-Lösung und 10 ml 20%iger Salzsäure, läßt 6 Std stehen, gibt dann Kaliumjodid zu und titriert das freigewordene Jod mit Thiosulfat.) Der beim Abbau der Polyester gebildete Dialkohol ist auf das Ergebnis ohne Einfluß. Zur Ermittlung des Maleat- und Fumaratgehaltes eignet sich die polarographische Methode von J. Elving und C. Titelbaum[4] in ammoniakalischer Pufferlösung von p_H 8,2. Die gut getrennten Stufen der Malein- und Fumarsäure erscheinen bei — 1,55 bzw. — 1,80 Volt. Die Auswertung der Stufen gibt gute Übereinstimmung mit der Bromchlor-Methode.

[1] Magyar Kémikusok Lapja **15**, 72—74 (1960) [Ungarisch]. Inst. für industr. organisch-chemische und Kunststoff-Forschung, Budapest. — [2] Makromolekare Chem. **26**, 61 (1958). — [3] Magyar Kémiai Folyóirat **64**, 241 (1958). — [4] J. Amer. chem. Soc. **71**, 3916 (1949). J. Plank

Über die infrarotspektroskopische Charakterisierung von Glyceriden berichtet D. Chapman[1]. Verf. konnte durch seine Untersuchungen zeigen, daß die von kristallinen *Tri-*, *Di-* und *Monoglyceriden* aufgenommenen Spektren Rückschlüsse auf Polymorphie, Kettenlänge, Anzahl der Doppelbindungen und Konfiguration ermöglichen.

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **37**, 73—77 (1960). Unilever Ltd., Port Sunlight, Cheshire (England). H. Garschagen

Die spektrophotometrische Bestimmung von Phenol in Lösungen neben Tyrosin, Tryptophan, Histidin und Chymotrypsin gelingt nach W. Lee und J. H. Turnbull[1] durch Kuppeln mit diazotierter p-Nitranilinlösung bei p_H 8. Da die Begleitstoffe unter den angewendeten Bedingungen nur langsam einen Farbstoff

ausbilden, ist eine selektive Phenolbestimmung möglich. — *Arbeitsweise.* Zu 3 ml Probelösung, die 0,1 m an Natriumphosphat ist und $1 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-5}$ m Phenol enthalten soll, gibt man 0,03 ml diazotierte Nitranilinlösung (siehe unten). Man läßt 1 min bei 20° C stehen, stellt mit 1 ml 0,2 n Natronlauge alkalisch und mißt die Lichtabsorption bei 480 nm. Die Farbe ist längere Zeit beständig. — *Diazotierte p-Nitranilinlösung.* 1,5 g p-Nitranilin werden in 40 ml konz. Salzsäure gelöst und zu 500 ml mit Wasser verdünnt. Kurz vor der Phenolbestimmung werden 5 ml dieser beständigen Stammlösung mit Eis gekühlt und mit festem Natriumnitrit versetzt, bis ein geringer Überschuß an salpetriger Säure bestehen bleibt.

[1] Talanta (London) **3**, 318–323 (1960). Univ. Edgbaston, Birmingham (England).
H. Garschagen

Phenylendiamindihydrochloride lassen sich nach S. R. Cooper und O. F. Fowlkes[1] polarographisch an der Quecksilbertropfelektrode reduzieren. Die Höhe der Stufe bei — 1,9 Volt gegen die gesätt. Kalomelelektrode ist der Konzentration im Bereich 0,5 bis $6 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen direkt proportional, so daß auch eine quantitative Bestimmung des Gesamtgehaltes an Dihydrochloriden möglich ist. — *Arbeitsvorschrift.* Als Grundlösung dient eine Tetramethylammoniumbromidlösung (0,1 m) mit 0,01% Gelatine, die nach Zugabe der Probe 10 min mit Stickstoff behandelt wird, der zuvor durch Grundlösung strömte. Die Daten der Tropfelektrode sind: $t = 6$ sec, $m^{2/3}t^{1/6} = 1{,}55$ mg$^{2/3}$sec$^{-1/2}$. Es wird in üblicher Weise mit Eichpolarogrammen ausgewertet. Mit steigender Konzentration macht sich vor allem beim Dihydrochlorid der para-Verbindung, weniger bei der ortho-Verbindung, eine Aufteilung in zwei Stufen bemerkbar. Ausgewertet wird deren Gesamthöhe. Die Halbstufenpotentiale der o-, m- und p-Verbindung liegen zwischen — 1,43 und — 1,52 V. Hervorgehoben wird, daß die Diamine keine Reduktionsstufen liefern, sondern nur die Dihydrochloride.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 26–27 (1960). Howard Univ., Wahsington, D. C. (USA).
K. Cruse

Für die papierchromatographische Trennung von Tere- und Isophthalsäure gibt L. V. Golosova[1] folgende Arbeitsvorschrift: 0,05 ml 0,1 n Lösung von Tere- und Isophthalsäure in Pyridin werden auf einen Papierstreifen aufgetragen. Als Fließmittel dient das Gemisch Propylalkohol-3,5%iges Ammoniak-Wasser (350:12:105). Nach 10–15stünd. aufsteigender Chromatographie wird das getrocknete Chromatogramm mit einer wäßrigen Bromthymolblaulösung, die auf p_H 8 eingestellt ist, besprüht. Die auf dem blauen Untergrund des nassen Chromatogramms sichtbaren gelben Flecken werden umrandet, da beim Trocknen der Untergrund verblaßt. Der Nachweis gelingt durch Beobachten der Absorption im UV-Licht. Die gefundenen R_f-Werte betragen für Terephthalsäure 0,15 –0,2, für Isophthalsäure 0,34–0,50.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 748 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Staatl. wissensch. Forsch.- u. Projekt. Inst. d. Stickstoff Ind. u. org. synth. Produkte, Moskau.
Damjana Vukanović

Zur exakten quantitativen Bestimmung von Anthracen verwenden E. Funakubo, Y. Matsumoto und I. Kawanishi[1] in Fortsetzung früherer Arbeiten[2] eine Modifikation des auf einer Diels-Alder-Reaktion beruhenden Xylol-Abdestillationsverfahrens[3,4,5]. Nach einer Überprüfung der wichtigsten Einflüsse auf die anzubringende Korrektur wird folgende *Arbeitsweise* angegeben: Zur Reinheitsbestimmung des anzuwendenden, vorher nach[2] gereinigten Maleinsäureanhydrids werden etwa 0,5 g genau gewogen, in Wasser gelöst und mit 0,5 n Kalilauge titriert. — Eine Probemenge von 0,4950–0,5050 g wird in 10 ml Xylol gelöst und mit etwa 0,5 g Maleinsäureanhydrid, das gleichfalls genau eingewogen wird, versetzt. Diese Lösung

wird in den in Abb. 1a gezeigten, mit eingeschliffenem Rückflußkühler versehenen Rundkolben von 200 ml gebracht und auf Drahtnetz oder Sandbad etwa 25 min langsam erwärmt. Nach Unterbrechen der Erwärmung wird der Kolbeninhalt etwa 20 min stehengelassen. Mit 80 ml dest. Wasser werden die innere Wand des Kolbens und der Schliff in den Kolben abgespült. Dann werden an Stelle des Rückflußkühlers das Dampfeinleitungsrohr und der Liebig-Kühler angeschlossen (Abb. 1b). Der Kolben wird mit kleiner Flamme 5 min erhitzt, dann mit dem lebhaft Wasserdampf abblasenden Dampfentwickler und dem Leitungsrohr verbunden. Nach 5 min wird die Flamme abgestellt, während die Dampfdestillation weitere 5 min fortgesetzt wird.

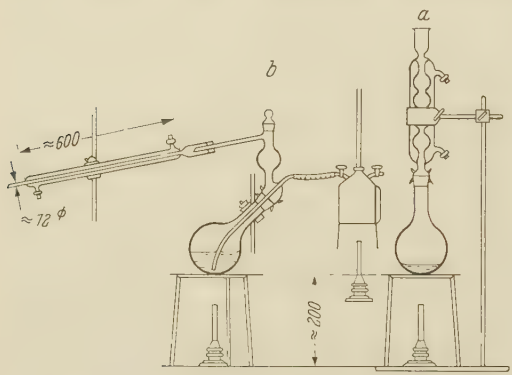


Abb. 1 Apparatur zur Anthracenbestimmung nach E. FUNAKUBO u. Mitarb.

Wenn die insgesamt 10 min dauernde Wasserdampfdestillation beendet ist, wird der Kolben abgekühlt. Nach Abkühlung des Kolbeninhaltes bis auf Zimmertemperatur werden Dampfeinleitungsrohr und Schliffteil mit wenig Wasser in den Kolben abgespült. Die Lösung wird mit 0,5 n Kalilauge unter Zusatz von Phenolphthalein als Indicator titriert. — Die Berechnung des Ergebnisses mit Hilfe von Korrekturfaktoren ist in der Originalarbeit angegeben. Die Abweichung vom wahren Wert beträgt nach den Beleganalysen bei Anthracengehalten von 20—100% maximal 0,3%.

[1] Brennstoff-Chem. **41**, 46—51 (1960). Univ. Osaka (Japan). — [2] Brennstoff-Chem. **40**, 377 (1959); vgl. diese Z. **175**, 294 (1960). — [3] POSTOVSKI, I. Y., u. V. I. KHMELEVSKI: Chem. Abstr. **31**, 6584 (1939). — [4] TITLEY, A. F., J. F. GROVE u. A. J. ALLMAND: J. Soc. chem. Ind. **69**, Suppl. No. 1, 23(1950). — [5] SCHMIDT, W.: Brennstoff-Chem. **33**, 176 (1952). H. GARSCHAGEN

VI. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein. Da die im Schweiz. Lebensmittelbuch vorgeschriebene Wasserdampfdestillation nicht exakt durchführbar ist, schlechte Ausbeuten und wenig reproduzierbare Werte gibt, schlägt H. ESCHMANN[1] die direkte Destillation des Weines unter Zusatz von NaCl vor. Man erhält so in einfacher und schneller Arbeitsweise 100%ige Ausbeuten. Die Ergebnisse liegen zwischen den zu niedrigen des Schweiz. und den zu hohen des Österreich. Lebensmittelbuches und dürften den tatsächlichen Werten entsprechen. Mit steigendem Milchsäuregehalt erhöht sich das Resultat etwas. Im Mittel beträgt die Erhöhung 4%. Alkohol hat keinen Einfluß auf die Bestimmung. Im Destillat enthaltene Chloride können etwa 1% Essigsäure vortäuschen. — *Arbeitsweise.* Man pipettiert 50 ml Wein in einen 250 ml-Stehkolben, gibt 10 g NaCl, 3—4 Siedesteinchen, einige Tropfen Silicon-Antischaummittel und genau 60 ml Wasser zu. Man erhitzt

bis zum Sieden, um die Kohlensäure zu vertreiben, und schließt dann über einen Destillationsbügel in der gezeigten Form (Abb. 1), die sich wegen des Spritzens am Schlusse der Destillation am besten bewährt hat, an einen absteigenden Intensivkühler an. Man destilliert genau 100 ml in ein Meßkölbchen ab und titriert das Destillat mit 0,1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein als Indicator. Da die flüchtigen Säuren zur Hauptsache aus *Essigsäure* bestehen, wird das Ergebnis in Gramm/Liter Essigsäure angegeben. Gramm/Liter Essigsäure = verbrauchte Milliliter 0,1 n Natronlauge · 0,12.

Abb. 1. Destillationsbügel zur Destillation von Wein nach ESCHMANN

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **50**, 541—552 (1959). Kant. Lab. Bern (Schweiz).

MARGOT ZIMMERMANN

Mit dem Nachweis von Aminosäuren in Branntweinessig und in Essigbakterien haben sich K. G. BERGNER und H. R. PETRI[1] beschäftigt. Zur Entfernung der Essigsäure wird der Essig bei 20—32° C vorsichtig im Vakuum zur Vermeidung von Maillard-Reaktionen eingeengt. Zur Abtrennung von Kohlenhydraten und anderen störenden Stoffen werden die Aminosäuren an einem Kationenaustauscher (Amberlite IR 120) festgehalten und dann mit 3 n Salzsäure eluiert. Der Rückstand vom Eluat wird über einen Anionenaustauscher (Alcite SAR OH) geschickt, der alle Aminosäuren außer Arginin festhält. Das eingeengte Eluat wird für die Papierchromatographie nach verschiedenen Verfahren und mit verschiedenen Fließmitteln verwendet. Dabei wurden die besten Erfahrungen mit folgenden Fließmitteln gemacht: A. Zweidimensional: 1. Richtung: α-Picolin-Wasser-Ammoniak (25%) (70:28:2); 2. Richtung: Isopropanol-Eisessig-Wasser (70:10:20). B. Eindimensional mit Methyläthylketon-Pyridin-Wasser (70:15:15); C. Zweidimensional: 1. Richtung: absteigend mit Methyläthylketon-Pyridin-Wasser (70:15:15); 2. Richtung: aufsteigend a) für langsame und mittelschnelle Aminosäuren mit Phenol-Wasser (80:20), b) für schnelle Aminosäuren mit Isopropanol-Eisessig-Wasser (70:10:20). — Zum Nachweis der Aminosäuren in Essigbakterien wurden die Bakterien durch 24stündiges Erhitzen mit 6 n Salzsäure bei 110° C im Bombenrohr hydrolysiert. Tryptophan, das hierbei zum großen Teil zerstört wird, wurde in einem durch 30stündiges Erhitzen auf 110° C mit 0,38 n Bariumhydroxydlösung gewonnenen Hydrolysat nachgewiesen.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **111**, 319—333 (1960). L. ACKER

Zur Unterscheidung von raffinierten und nicht raffinierten (kaltgepreßten) Olivenölen benutzt E. LAUBER[1] die elektrische Leitfähigkeit, den Säuregrad, die spektrophotometrische Messung bei 500 nm und 670 nm sowie die geschmackliche Prüfung. Bei kalt gepreßten Ölen wird ein niedriger elektrischer Widerstand, ein hoher Säuregrad, eine intensive Eigenfarbe, ein hohes Extinktionsmaximum bei 670 nm und ein charakteristischer Geruch und Geschmack festgestellt. Die raffinierten Öle haben dagegen einen hohen elektrischen Widerstand, einen niedrigen Säuregrad, eine blaße Eigenfarbe, ein undeutliches Maximum bei 670 nm und einen neutralen Geruch und Geschmack. Zur Messung des Widerstandes bzw. der Leitfähigkeit wird eine besondere Meßzelle entwickelt (Abbildung im Original). Die Meßzelle besteht aus einem zylindrischen Block aus Anticorodal, der gleichzeitig als Elektrode dient. In 3 mm Abstand vom Boden dieser Hohlelektrode wird ein Deckel aus gleichem Material eingesetzt, der durch Teflonklötzchen in diesem Abstand gehalten wird und die andere Elektrode darstellt. Dieser Deckel ist mit Löchern versehen, um bei der Erhitzung auf 105° C die Luft entweichen zu lassen. Gemessen

wird bei 100° C. In die Hohlelektrode ist ein Thermometer eingelassen. Aus dem an einem Röhrenvoltmeter abgelesenen Spannungsabfall wird der Widerstand des Öles in Meg Ω berechnet, und aus diesem und der Widerstandskapazität der Meßzelle ergibt sich die spezifische Leitfähigkeit des Öles.

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **50**, 553–566 (1959). Eidgen. Gesundheitsamt Bern (Schweiz). B. Rossmann

Die papierchromatographische Bestimmung von Harnsäure in von Tribolium Castaneum Duv. befallenem Weizenmehl beschreiben S. Venkatrao, K. Krishnamurthy, M. Swaminathan und V. Subrahmanyan[1]. Die Ergebnisse stimmen gut mit denen überein, die durch Anwendung einer colorimetrischen Methode erhalten werden. — *Arbeitsweise. 1.* Man suspendiert 10—20 g des verunreinigten Mehls (mit 1—10 mg Harnsäure) in 100 ml Wasser, rührt 2 Std und behandelt die Suspension 10 min in einem Homogenisator. Man zentrifugiert 15 min bei 2000 U/min und dampft 20 ml des klaren Filtrates auf dem Wasserbad soweit ein, daß 1 ml des konz. Extraktes etwa 0,1—0,2 mg Harnsäure enthält. Bekannte Mengen des Extraktes bringt man punktförmig auf 45×18 cm-Streifen Whatman 1-Papier auf (portionsweise, zwischendurch eintrocknen lassen) und chromatographiert 48 Std bei 24—29° C absteigend mit Butanol-Essigsäure-Wasser (4:1:5). Auf demselben Streifen läßt man eine Standardlösung (15 μg) Harnsäure mitlaufen. Man trocknet das Chromatogramm bei 50° C und besprüht einen Teil erst mit einer gesätt. Sodalösung, dann mit Arsenphosphorwolframsäurereagens[2]. Der R_f-Wert der Harnsäure liegt bei 0,41. hier Auf dem nicht angefärbten Teil markiert man die Harnsäureflecken, schneidet sie aus und eluiert sie bei 60° C zweimal mit je 5 ml Phosphatpuffer p_H 6,8. Man filtriert, setzt 4 ml Natriumcanyidlösung und 1 ml Benedict's Reagens zu und colorimetriert[3]. — *2. Für die direkte colorimetrische Bestimmung* (eine geringfügige Abänderung der früher[4] beschriebenen Arbeitsweise) suspendiert man 5—20 g Mehl, die 1—5 mg Harnsäure enthalten sollen, in 200 ml Wasser und extrahiert, wie oben beschrieben. Zu 100 ml des klaren Zentrifugates gibt man 10 ml 10%ige Natriumwolframatlösung, schüttelt um, setzt 10 ml 0,667 n Schwefelsäure zu und filtriert nach 5 min das ausgefallene Eiweiß ab. In aliquoten Teilen des Filtrates, die 50—100 μg Harnsäure enthalten sollen, wird die photometrische Bestimmung[3] bei 520 nm durchgeführt.

[1] Cereal Chem. **37**, 93—96 (1960). Central Food Technol. Res. Inst., Mysore (Indien). — [2] Johnson, E. A.: Biochemic. J. **51**, 133 (1952). — [3] Hawk, P. B., B. L. Oser u. W. H. Summerson: Practical physiol. Chemistry, 12. Aufl. S. 844. The Blakiston Co., Philadelphia 1947. — [4] Subrahmanyan, V., M. Swaminathan, S. V. Pingale u. S. B. Kadkol: Bull. Central Food Technol. Res. Inst., Mysore **4**, 86 (1955). Ursula Baumann

Zur Bestimmung von Rückständen arsenhaltiger Pflanzenschutzmittel auf Äpfeln wandte M. Feuersenger[1] folgende modifizierte Methode von Cassil und Wichmann[2] an. Der auf Arsen zu untersuchende Apfel wird in einem Becherglas mit 50%iger Salpetersäure übergossen und etwa 1 Std bei 40° C stehengelassen. Dann wird der Apfel herausgenommen, mit Salpetersäure abgespült und die Lösung bis fast zur Trockne eingedampft. Nach Zugabe von 20 ml konz. Schwefelsäure wird die Flüssigkeit bis zum Auftreten weißer Nebel erhitzt und anschließend in einem Meßkolben mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Ein aliquoter Teil (meist 25 ml) wird in dem Kolben (150 ml Inhalt) einer Destillationsapparatur mit 5 ml 25%iger Salzsäure, 5 ml KJ-Lösung (15 g/100 ml), 1 ml Zinn(II)-chloridlösung (40 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in 100 ml 25%iger Salzsäure), 25 ml Wasser und 4—5 g granuliertem arsenfreiem Zink zusammengebracht. Während 6 min erhitzt man zum Sieden, wobei die arsenige

Säure zu Arsenwasserstoff reduziert und dieser in die Vorlage übergetrieben wird, die 1 ml Quecksilberchloridlösung (1,6 g $HgCl_2$ + 0,05 g Gummi arabicum/100 ml Wasser) enthält. Nach Beendigung des Erhitzens gibt man zum Inhalt der Vorlage KJ-Lösung in einer Menge, die ausreicht, um das zunächst ausfallende Quecksilberjodid wieder aufzulösen, weiterhin 5 ml einer 0,001 n Jodlösung, 2 ml einer 10%igen Dinatriumphosphatlösung und 0,5 ml frisch bereitete Stärkelösung. Den Überschuß an Jod titriert man mit arseniger Säure (50 μg As_2O_3/ml) bis zum farblosen Endpunkt zurück. Der Blindwert (Arsengehalt der verwendeten Chemikalien) wird vom gefundenen Arsenwert abgezogen. Die Methode liefert genügend genaue Werte.

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **55**, 304—306 (1959). Bundesgesundheitsamt, Berlin-Dahlem. — [2] J. Assoc. off. agric. Chemists **22**, 436 (1939).

Johanna Sepp

Die Arsenmikrobestimmung in biologischem Material nach der Brom-Destillationsmethode[1,2,3] verbesserten I. Hoffman und M. Rowsome[4]. Verff. wendeten die Methode bei der Untersuchung von *Äpfeln* an und fanden, daß die Menge der zu destillierenden Bromwasserstoffsäure kaum zu kontrollieren ist. Da die Acidität aber für die Ausbildung der Molybdänblaufarbe wichtig ist, neutralisierten sie das Destillat und setzten dann eine bekannte Menge Säure zu. Auf diese Weise wird ein definierter Erhitzer überflüssig. Verff. verbesserten die Ergebnisse durch Vergrößerung der zugesetzten Menge Kaliumbromidlösung und sicherten die vollständige Farbbildung durch Erhöhung der Konzentration der Hydrazinsulfatlösung von 0,05 auf 0,1%. — *Arbeitsvorschrift.* Die Bestimmung wird wie von Bartlet u. Mitarb.[2] angegeben ausgeführt bis zu dem Punkt, bei dem das Destillat durch die Spitze der Falle in ein 25 ml-Becherglas übergeführt wird. Es werden 3 ml statt 2 ml Kaliumbromidlösung durch den Tropftrichter zugesetzt. Die Falle wird mit drei 2 ml-Portionen Wasser gespült. Die Waschwässer werden mit dem Destillat vereinigt. Dann wird tropfenweise 5 n Natronlauge zugefügt, bis das Destillat neutral ist. Die Lösung wird in einen 25 ml-Meßkolben übergeführt und mit 3 ml 1 n Salzsäure versetzt. Dann wird die Farbe mit Ammoniummolybdat und 0,1%iger wäßriger Hydrazinsulfatlösung wie von Bartelt[2] beschrieben gebildet und die Absorption bei 840 nm gemessen.

[1] Magnuson, H. J., u. E. B. Watson: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 339 (1944). — [2] Bartlet, J. C., M. Wood u. R. A. Chapman: Analyt. Chemistry **24**, 1821 (1952); vgl. diese Z. **140**, 444 (1953). — [3] Maren, T. H.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 521 (1946). — [4] Analyst **85**, 151—152 (1960). Dep. Agricult., Ottawa (Canada).

R. Ellmer

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft. *Zur Bestimmung von Schwefeldioxyd in Luft* benutzen G. C. Hands und A. F. F. Bartlett[1] die von N. Gandolfo[2] vorgeschlagene Reaktion mit *Zinknitroprussiat* und saugen die Luft durch das mit dem Reagens imprägnierte Papier. — *Vorbereitung des Testpapieres.* 5 Teile 10%ige Natriumnitroprussiatlösung werden unter Rühren mit 5 Teilen 6%ige Zinksulfatlösung (krist. Salz) versetzt. Die Fällung wird durch Zufügen von 1 Teil Ammoniak (D 0,880) gelöst. Filterpapierstreifen von 2,5 cm Breite und besonderer Stärke werden mit dieser Lösung getränkt und nicht über 40° C getrocknet. Die so präparierten Streifen des Testpapieres werden in einer geschlossenen Flasche im Dunkeln aufbewahrt. Sie haben eine schwach rosa Farbe und werden bei längerem Aufbewahren an den Kanten schwach grünlichblau, was aber ihre Verwendung nicht

beeinträchtigt. Kurz vor der Benutzung werden die Streifen aus einer Entfernung von 12—15 cm mit Wasser 6 sec lang besprüht. (Das Besprühen kann unterbleiben, wenn Glycerin zu der Lösung gegeben wird, mit der sie getränkt werden. Dann muß aber zum Auflösen des bei der Reagensbereitung entstehenden Niederschlages Ammoniumacetat an Stelle von Ammoniak verwendet werden. Auf diese Weise feucht gehaltene Papiere werden nach einer Aufbewahrungszeit von 4 Wochen unbrauchbar.) — *Ausführung der Bestimmung.* Das feuchte Testpapier wird in einem Halter[3] befestigt und dieser vor einem Gummigebläse mit einer Kapazität von 120 ml angebracht. Es wird eine Probe von 360 ml Luft mit einer Geschwindigkeit von 6 ml/sec durch das Filter gesaugt. Ist Schwefeldioxyd in der Probe enthalten, so entsteht ein ziegelfarbener Fleck, der 2 Std beständig ist. Er wird mit einer Vergleichsskala verglichen. Nach dieser Methode können 1—20 ppm mit ± 20% Genauigkeit bestimmt werden. Bei anderen Konzentrationen wird ein anderes Luftvolumen untersucht. Chlorwasserstoff macht sich ab 150 ppm, Schwefelwasserstoff bei 15 ppm bemerkbar. Schwefelkohlenstoff bis mindestens 500 ppm stört nicht.

[1] Analyst **85**, 147—148 (1960). Lab. Gov. Chemist, Strand, London (England). — [2] Rend. Ist. super. Sanità **11**, 1268 (1948). — [3] Dixon, B. E., G. C. Hands u. A. F. F. Bartlett: Analyst **83**, 199 (1958); vgl. diese Z. **166**, 300 (1959).

R. Ellmer

Zur schnellen Mikrobestimmung von Schwefeldioxyd in Luft schlägt Y. Kobayashi[1] die Verwendung von Indicatorröhrchen vor. Diese sind mit Silicagel gefüllt, das mit *Jodlösung und Tetramethyldiaminodiphenylmethan* getränkt ist. Die Luft wird mit der konstanten Geschwindigkeit von 1 ml/sec durchgesaugt. Aus der Länge der gefärbten Zone kann mit einer Unsicherheit von ± 5% die Schwefeldioxydkonzentration ermittelt werden. Werden 500 ml Luft untersucht (500 sec Durchlauf), so ist der Meßbereich 1—40 ppm SO_2; bei 100 ml (100 sec) Luft können 5—300 ppm SO_2 bestimmt werden.

[1] Jap. Analyst **9**, 229—232 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Yakohama Nat. Univ. (Japan). R. Ellmer

Eine Apparatur zur Registrierung geringer Mengen Sauerstoff (Größenordnung 30—150 ppm) beschreibt J. Pierrain[1]. Das Gas wird durch eine ammoniakalische Lösung von Kupfer(I)-chlorid (10 g CuCl + 30 g NH_4Cl + 120 ml Ammoniak im Liter) geleitet und die Farbänderung photoelektrisch gemessen. Die im Kreislauf geführte Reagenslösung wird mit Kupfer wieder reduziert. Wasserstoff, Äthylen und Kohlenmonoxyd stören nicht, Acetylen gibt einen roten Niederschlag von Kupfercarbid. Die Apparatur wird mit einem Gas bekannten Sauerstoffgehalts geeicht.

[1] Chim. analytique **42**, 78—82 (1960). Société Finalens (Frankreich). G. Denk

Für die gasanalytische Bestimmung von Methan in Grubengasen haben V. S. Kravčenko, I. E. Birenberg, E. T. Karpov und I. A. Magidson[1] einen Katalysator entwickelt, der es gestattet, die Oxydation des Methans bei 360° C durchzuführen. 1 cm³ des Katalysators reicht aus, um ein Methan/Luftgemisch (1:50) bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 2,5 l/min vollständig zu verbrennen. Von den Bestandteilen der Grubengase stört lediglich Schwefelwasserstoff (Bei CH_4: H_2S = 1:500 ist der Katalysator innerhalb 1 Std inaktiviert, während er sonst eine Lebensdauer von über 2000 Std besitzt). Die Regenerierung erfolgt mit reiner Luft. — *Herstellung des Katalysators.* Getrocknetes aktives Aluminiumoxyd wird auf 1—2 mm Korngröße zerkleinert. Durch tropfenweise Zugabe von Wasser zu 1 g dieses Oxyds wird die Wasseraufnahmefähigkeit bestimmt. Eine Menge Platinchlorid, welche etwa 1% Platin (bezogen auf Al_2O_3) entspricht, wird mit der durch den Vorversuch ermittelten Menge Wasser versetzt. Zu dieser Lösung gibt man eine

1% Palladium (wieder bezogen auf die Menge an Al_2O_3) entsprechende Menge Palladiumchlorid. Die so erhaltene Suspension gibt man tropfenweise auf das trockene Aluminiumoxyd (Verff. empfehlen 3 g einzusetzen) und erwärmt es in einer Petri-Schale auf 50—60° C. Das Gemisch gibt man in 20 ml einer siedenden Natriumformiatlösung (20 g/100 ml), erwärmt auf 50—60° C, bis die Gasentwicklung aufhört, und dekantiert die Flüssigkeit ab. Der Katalysator wird zuerst mit kaltem, dann 3—4mal mit warmem (50—60° C) Wasser gewaschen und danach im Trockenschrank getrocknet. Der fertige Katalysator ist unter Luftabschluß aufzubewahren.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1448 (1959) [Russisch]. Berg-Inst. Akad. Wiss., UdSSR. H. Wunderlich

Wasseruntersuchung. *Für die Bestimmung von Deuterium im Wasser* verwenden V. I. Baranov, V. K. Christianov und B. V. Karasev[1] eine Methode, die auf der (γ,n)-Reaktion des Deuteriumkernes beruht. Die Reaktionsschwelle beträgt 2,2 MeV und der Wirkungsquerschnitt $1{,}2 \cdot 10^{-27}$ cm². — *Arbeitsweise.* In einem Bleiblock mit Paraffinmantel befindet sich ein metallisches kugelförmiges 600 ml-Gefäß, in dessen Mitte in einer zylindrischen Kapsel ein γ-Strahler (^{24}Na mit Anfangsintensität von etwa 126 mc) untergebracht ist. Im Bleiblock befinden sich in einem ringförmigen Zwischenraum 20 mit Bortrifluorid (angereichert mit ^{10}B) gefüllte Zählröhren. 600 ml Probe werden durch ein Rohr in das kugelförmige Gefäß übergeführt. Es wird jeweils gegen eine Standardprobe gemessen. Die Aktivität des Wassers beträgt etwa 500 Imp/min, der Untergrund ohne den γ-Strahler ist 12 Imp/min und mit dem ^{24}Na-Präparat 16 Imp/min. Bis zu 0,1784% D_2O ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der Impulszahl von der D_2O-Konzentration. Die Genauigkeit der einzelnen Messungen ist $\pm$ 2,5%. Die Anwesenheit im Wasser von Elementen mit großem Wirkungsquerschnitt für Neutronen wie B, Cd, Cl kann die Genauigkeit beeinflussen. So verringern 0,24% Cl die Ergebnisse um 1%. Die Verff. diskutieren die Anwendungsmöglichkeit von γ-Strahlern mit größeren Halbwertszeiten.

[1] Dokl. Akad. Nauk SSSR **129**, 1035—1037 (1959) [Russisch].
Damjana Vukanović

Zur komplexometrischen Schnellbestimmung von Calcium und Magnesium in Wässern empfehlen H. Gundlach, W. Koch und G. Stövesand[1] die Verwendung von „Durognost"-Tabletten (Fa. Gebr. Heyl, Hildesheim). Statt wie sonst in flüssiger wird hier das Titriermittel in fester Form zugegeben. Dies Verfahren ist deshalb besonders als einfache Feldmethode geeignet. Das Prinzip der Bestimmung ist dasselbe wie in Laboratorien bei der Verwendung von ÄDTA-Lösungen. Die Gesamthärte wird gegen den Durognost I-Indicator bestimmt, der gleich die Puffersubstanz enthält. Ca wird mit Murexid als Indicator ermittelt und Mg als Differenz berechnet.

[1] Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. **13**, 179—180 (1960). Bundesanstalt f. Bodenforsch., Hannover. Margot Zimmermann

Über eine spektrophotometrische Ultramikromethode zur Jodbestimmung im Trinkwasser berichten E. Jungreis und I. Gedalia[1]. Das Verfahren beruht auf der katalytischen Beschleunigung der Redoxreaktion zwischen Chloramin T und Tetrabaseacetat durch Jodidionen[2]. Es lassen sich 0,025—0,2 μg Jodid in einem Volumen von 14 ml bestimmen. Chlorid beeinträchtigt die Reaktion nicht, Bromid erst in größeren Mengen (z. B. lassen sich 0,025 μg Jodid noch neben 100 μg Bromid bestimmen). — *Arbeitsweise.* Man versetzt 10 ml der Wasserprobe mit 1 ml Pufferlösung (Acetatpuffer p_H 4,8) und 2 ml Reagenslösung (siehe unten). Nach

Durchmischen mißt man die Absorption bei 600 nm (als Blindwert), fügt dann 1 ml Chloramin T-Lösung (20 mg/100 ml Wasser) zu, schüttelt kräftig und mißt nach 30 sec wieder die Absorption. Die Jodidkonzentration entnimmt man einer Eichkurve, die mit Hilfe von Standardlösungen (0,025; 0,050; 0,1 und 0,15 μg Jodid/14 ml) aufgestellt worden ist. — *Reagenslösung.* Man bereitet eine gesätt. Lösung von *Tetrabase (N,N'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan)* in heißer 2 n Essigsäure, die man zum Gebrauch 50fach mit Wasser verdünnt.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 145—156. Hebrew Univ. Jerusalem (Israel). — [2] Feigl, F., u. E. Jungreis: diese Z. **161**, 87 (1958). S. Prakash

Zur Bestimmung von Aluminium in Bronzen und Messing beschreiben B. Alfonsi und M. Bussi[1] ein gravimetrisches Verfahren. Das Kupfer wird mit Thioglykolsäure abgetrennt, das Aluminium mit Ammoniumbenzoat gefällt und als Al_2O_3 gewogen. — *Arbeitsweise.* 2 g Probegut (bei mehr als 5% Al beträgt die Einwaage 1 g, da sonst zu niedrige Ergebnisse gefunden werden) werden in einem 500 ml-Meßkolben mit 40 ml Salzsäure (1:1) bei langsamer Zugabe von 30%igem Wasserstoffperoxyd (bzw. verd. Salpetersäure im Fall der schwerlöslichen Manganbronzen) unter mäßigem Erwärmen gelöst. Man verdünnt auf 150 ml und kocht 10 min zur Vertreibung des Peroxyds. Bei 60—80° C werden unter Rühren 20 ml 80%ige Thioglykolsäurelösung zugefügt. Man kühlt ab, füllt zur Marke auf, filtriert 250 ml ab und engt auf 100 bzw. 150 ml ein, je nachdem, ob der Al-Gehalt mehr oder weniger als 10 mg beträgt. Bei 70° C werden 20 ml 10%ige Ammoniumbenzoatlösung zugefügt. Durch Rühren mit einem Glasstab wird dabei eine etwaige Fällung wieder in Lösung gebracht. Nach Zugabe einiger Tropfen Bromphenolblauindicator (Verreibung von 0,4 g Bromphenolblau mit 8,5 ml 0,1 n Natronlauge; auf 100 ml verdünnt) wird mit Ammoniak (1:1) versetzt bis zum beginnenden Farbwechsel des Indicators (p_H 3,5—4). Man läßt unter Rühren 5 min kochen und einige Minuten absitzen, filtriert (Whatman Nr. 40), wäscht wenigstens 3 mal mit heißer Benzoatwaschlösung (10 g Ammoniumbenzoat + 20 ml Eisessig/1000 ml), bringt Filter und Niederschlag in das Becherglas zurück und fügt 10 ml Schwefelsäure (D 1,83) zu. Nach Verkohlung des Papiers gibt man 15 ml Salpetersäure (D 1,38) zu, erwärmt zunächst vorsichtig im bedeckten Becher bis zum Vertreiben der nitrosen Gase, dann im offenen Becherglas bis zum Rauchen der Schwefelsäure. Man gibt sofort 5 ml 60%ige Perchlorsäure zu und erhitzt weiter bis zum Abrauchen dieser Säure, damit die organische Substanz zerstört und die Lösung farblos wird. Nach Abkühlung wird auf etwa 80 ml verdünnt, einige Minuten gekocht und unterhalb 50° C filtriert. Das Filtrat wird auf weniger als 100 ml eingeengt, wenn weniger als 10 mg Al zugegen sind. Bei 70° C werden 2 ml 80%ige Thioglykolsäurelösung zugefügt und das Aluminium wie oben beschrieben nochmals mit Ammoniumbenzoat gefällt. Man filtriert (Whatman Nr. 40), wäscht mit heißer Benzoatwaschlösung, trocknet Filter und Niederschlag in einem Platintiegel, verascht, glüht 2 Std bei 1200° C und wägt als Al_2O_3.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 383—391 (1960). Auto-Avio, Fiat, Turin (Italien). S. Eckhard

Zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in metallischem Beryllium[1] durch Aktivierung mit schnellen Neutronen haben R. F. Coleman und J. L. Perkin[2] eine Apparatur entwickelt, die die Halterung der Proben während der Bestrahlung und den Transport zum Zähler übernimmt. Die Probe wird vom Bestrahlungsort zum etwa 4,5 m entfernten Zählort mit Preßluft oder durch Fall auf Grund der eigenen Schwere befördert. Materialschwierigkeiten für den Probehalter wegen des hohen Sauerstoffgehaltes werden umgangen, indem die Bestrahlung der Be-Probe

an der einen Seite des etwa 15 cm langen Halters aus Polystyrol, die Aktivitätsmessung jedoch an der anderen Seite erfolgt. Die dem Zähler zugewandte Seite des Probenhalters hat daher nur eine geringe ^{16}O-Aktivität, die aber das Ergebnis nicht verfälscht. Halter und Probe werden während der Bestrahlung durch eine Sperre gehalten und gleichzeitig mit dem Unterbrechen des Deuteronenstrahles freigegeben. — Die Aktivitätsmessung erfolgt in einem Gasdurchflußzähler mit dünnem Fenster im Proportionalbereich. Die Zählimpulse werden nach entsprechender Verstärkung in einen 100-Kanal-Impulshöhenanalysator gegeben, in dessen Spektrum der ^{16}O-Anteil durch graphische Analyse mit Hilfe der β-Aktivität des entstehenden ^{16}N ermittelt wird. Untersuchungsergebnisse werden nicht mitgeteilt.

[1] Coleman, R. F., u. J. L. Perkin: Analyst **84**, 233 (1959); vgl. diese Z. **174**, 208 (1960). — [2] Analyst **85**, 154—155 (1960). U. K. Atomic Energy Authority, Aldermaston, Berks. (England). A. Spang

Die photocolorimetrische Wismutbestimmung in raffiniertem Blei führen R. A. Karanov und A. N. Karolev[1] mit Thioharnstoff nach folgendem Verfahren durch: 1—10 g Probe mit 0,001—0,09% Wismut werden unter Erwärmen in 10—35 ml Salpetersäure (1:5 oder 1:2) gelöst. Falls der Antimongehalt 5 mg übersteigt, werden 1—2 g Weinsäure dazugegeben. Nach dem Entfernen der Stickstoffoxyde verdünnt man auf 75 ml, fügt 20 ml 10%ige Thioharnstofflösung hinzu und füllt auf 100 ml auf. Bei einer Bleikonzentration in der Lösung von 2% wird auf 27—28° C erwärmt, um die Fällung von Blei zu vermeiden, abfiltriert und bei 25° C mit Blau- oder Violettfilter photometriert. Bei einem Bleigehalt von 10% wird auf 32—33° C erwärmt, abfiltriert und bei 29° C gemessen. Erst eine 100fache Menge an Silber beeinflußt die Genauigkeit der Bestimmung von 0,3 mg Wismut in 2 g Blei. Zur Aufstellung der Eichkurve werden 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 und 1 ml einer Standardlösung mit 1 g/l Wismut entnommen und in der gleichen Weise wie oben beschrieben behandelt. Bei Bi-Gehalten von 0,001—0,10% betragen die Analysenfehler 0,0002 bis 0,002%.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 48—50 (1960) [Russisch]. Blei-Zinkwerk, Kyrdžali (Bulgarien). Damjana Vukanović

Die colorimetrische Bestimmung von Spuren Selen im Tellur führt C. R. Veale[1] nach der Oxydation mit Salpetersäure zu seleniger Säure mit *3,3'-Diaminobenzidin* durch. Selengehalte über 7 ppm können nach Maskierung des Tellurs als Citratkomplex direkt gemessen werden. Bei kleineren Selengehalten bis herab zu 0,5 ppm wird die Probelösung mit Hydrazin reduziert und das ausgeschiedene Selen mit Salpetersäure wieder zu Se^{IV} oxydiert. — *Ausführung.* Bei einem Selengehalt über 7 ppm löst man 0,5 g der Probe unter Erwärmen in 15 ml Salpetersäure (1 + 1) und dampft zur Trockne ein. Den Rückstand löst man mit 25 ml 1 n Natronlauge, gibt 10 ml 40%ige Citronensäurelösung hinzu, stellt mit Salzsäure p_H 2,7—2,9 ein (p_H-Meter), versetzt mit 2 ml einer 0,5%igen Lösung von 3,3'-Diaminobenzidin, mischt und läßt 1 Std stehen. Dann stellt man mit Ammoniak (1 + 1) p_H 8—8,2 ein und schüttelt 1 min mit 15 ml Toluol. Die organische Schicht filtriert man in eine 4 cm-Küvette und mißt die Lichtabsorption bei 420 nm gegen eine Blindlösung der Reagentien. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. — Liegt der *Selengehalt zwischen 0,5 und 10 ppm*, so gibt man zur Einwaage von 1—10 g 100 ml Salpetersäure (1 + 1), erhitzt 1 Std, fügt 4 ml Schwefelsäure (1 + 1) hinzu und dampft unter Rühren zur Trockne ein. Den Rückstand löst man in möglichst wenig 6 n Natronlauge und gibt so viel konz. Salzsäure hinzu, daß die Natronlauge neutralisiert wird, das Tellur in $TeO_2 \cdot 4HCl$ übergeführt wird und die Lösung 2 n an HCl ist. Nach Zugabe von 2 ml gesätt. Hydraziniumdichloridlösung erhitzt man

zum Sieden, läßt 3 Std bei 40–60° C stehen, filtriert in einen Filtertiegel Nr. 2 und wäscht 3mal mit Wasser. Den Niederschlag löst man in 10 ml verd. Salpetersäure (1 + 1), dampft zur Trockne ein, löst in 25 ml 1 n Natronlauge und arbeitet weiter wie oben beschrieben. — Die Ergebnisse sind auf ± 1 μg genau.

[1] Analyst **85**, 130–133 (1960). Nat. Chem. Lab., Teddington, Middlesex (England). G. Denk

Eisen. Stahl. *Die gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel in Stahl* führen C. E. A. Shanahan und R. H. Jenkins[1] als Schnellverfahren durch, indem sie das von Holler u. Mitarb.[2] zur Schwefelbestimmung benutzte Verfahren – Absorption des SO_2 in Stärkelösung und jodometrische Titration – mit der gasvolumetrischen Kohlenstoffbestimmung nach A. Seuthe[3] (Ströhlein-Apparatur) vereinigen. Abb. 1 zeigt die getroffene Anordnung. Der Einfluß der

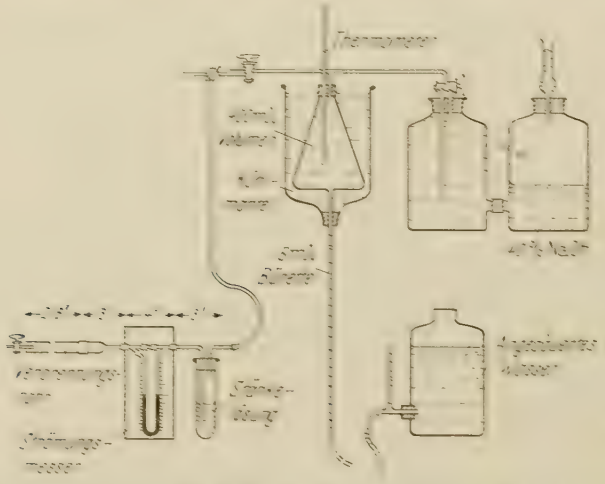


Abb. 1. Gerät für die gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel nach Shanahan und Jenkins

Vorheizzeit und der Sauerstoffströmungsgeschwindigkeit auf die Schwefelausbeute wird untersucht und in Diagrammen dargestellt. Auf Grund dieser Untersuchungen ergibt sich die folgende, zweckmäßigste *Arbeitsweise*. 1 g Stahlspäne werden in ein bei 1000° C ausgeheiztes Porzellanschiffchen gebracht. Das Schiffchen wird dann in die Brennzone (1280° C) geschoben und dort für eine Vorheizzeit von 2 min belassen, während der Sauerstoffstrom gerade so eingestellt wird, daß die Stärkelösung nicht zurückgesaugt wird. Dann wird auf einen Gasstrom von 300 ml/min eingeregelt. Wenn etwa 400 ml in die Ströhlein-Apparatur eingeströmt sind, läßt man zur vollständigen Schwefelverbrennung den Sauerstoff noch eine weitere Minute strömen und in die Atmosphäre austreten. Das Gefäß mit der Stärkelösung wird dann abgetrennt und der als SO_2 absorbierte Schwefel mit 0,02 n Jodlösung titriert. Die gasvolumetrische Kohlenstoffbestimmung erfolgt in bekannter Weise.

[1] Metallurgia (Manchester) **61**, 43–47 (1960). R. T. B. Central Res. Labs., Aylesbury (England). — [2] Holler, A. C., R. Klinkenberg, C. Friedman u. W. K. Ayres: Analyt. Chemistry **26**, 1658 (1954); vgl. diese Z. **147**, 361 (1955). — [3] Stahl u. Eisen **52**, 445 (1932); vgl. diese Z. **101**, 290 (1935). S. Eckhard

Für die Bestimmung von Spuren Stickstoff in Stählen, Roheisen und Ferrolegierungen beschreiben J. Coulombeau und E. Jaudon[1] ein Verfahren, das auf das Prinzip von Dumas zurückgeht. Die Metallprobe wird bei 1050° C mit einem Bleiborat unter Kohlensäureschutzgas aufgeschmolzen, die entbundenen Gase werden über Kupferoxyd (450° C), Hopcalit und Jodpentoxyd (beide 125° C) geleitet. Der gebildete molekulare Stickstoff wird schließlich im Azotometer über 50%iger Kalilauge aufgefangen und bestimmt. Es wird eine schematische Skizze der benutzten Apparatur (ohne Maßangaben) mitgeteilt. Die an verschiedenen *Metallnitriden, Reineisen, legierten* und *unlegierten Stählen, Ferromangan* und *Roheisen* erhaltenen Ergebnisse werden in einer Tabelle mit den nach verschiedenen anderen Methoden erhaltenen Werten verglichen. Die klassische chemische Bestimmung des Stickstoffs durch Überführung in Ammoniak benötigt sehr viel weniger Zeit als das vorgeschlagene Verfahren; Verff. sehen dessen Bedeutung darin, daß der Gesamtstickstoffgehalt auch bei Vorhandensein schwer angreifbarer Nitride in den Proben sicher erfaßt wird.

[1] Chim. analytique **42**, 61—68 (1960). Inst. Rech. Sidérurgie, Paris (Frankreich).
S. Eckhard

Als Ursache der geringen Anwendung der Spektralanalyse in Laboratorien von Eisengießereien bezeichnet F. Macher[1] die Schwierigkeit der spektrographischen Bestimmung von Kohle, Schwefel und Phosphor, welche wie auch eine Menge anderer Legierungselemente durch chemische Analyse rasch und einfach erfaßt werden können. Zur Bestimmung anderer Legierungselemente und Kugelgraphit ist zwar ein Spektrograph vorteilhaft, aber eine entsprechende Einrichtung ist für viele Gießereien zu teuer. Aus diesen Gründen kommen aus der Stahl- und Metallindustrie viel mehr spektroskopische Mitteilungen als aus Gießereien.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat. **65**, 471—472 (1959) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Eisengießerei Sopron (Ungarn). J. Plank

Über das Verhalten von isolierten Einschlüssen aus Eisenwerkstoffen bei hohen Temperaturen berichtet H. Malissa[1]. Verf. geht von der Annahme aus, daß bei der metallkundlichen Analyse neben den bisherigen Analysendaten auch das Verhalten der isolierten Körper bei hohen Temperaturen näher untersucht werden sollte, ähnlich wie in der organisch-chemischen Industrie thermoanalytische Untersuchungen neben der chemischen Analyse ein wesentliches Kriterium der Reinheitsprüfung und Identifizierung bilden. Es wird an einigen Beispielen gezeigt, daß ein Erhitzungsmikroskop gut zum Studium des Schmelzverhaltens isolierter oxydischer Gefügebestandteile herangezogen werden kann. Da für die Herstellung kleinster Preßlinge mindestens 10 mg Substanz erforderlich, aber meist nicht verfügbar waren, wurden einzelne Körper, glasige oder kristalline, nadelige oder kugelförmige Einschlüsse mit einem Mikromanipulator gehandhabt. In Bildern wird das Schmelzverhalten solcher Körper auf dem Heiztisch des Mikroskops gezeigt, und zwar für *Eisen-Mangan-Silicateinschlüsse aus einem Puddelseisen* sowie *Einschlüsse aus Transformatorenblechen* und für *isolierte Schlackenkugeln.*

[1] Talanta (London) **3**, 97—102 (1959). Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf.
S. Eckhard

Ultramikromengen von Silber (bis zu 0,02 ppm) in Platinschwamm bestimmen D. F. C. Morris und R. A. Killick[1] mit Hilfe der *Neutronenaktivierung.* Die Isotopen ^{110m}Ag—^{110}Ag werden zur radioaktiven Bestimmung herangezogen. — *Arbeitsvorschrift.* Proben von 0,3 g in abgeschmolzenen Quarzröhrchen (⌀ 4 mm) und Proben von Platinschwamm mit bekanntem Silbergehalt zur Bestimmung des Selbstabschirmungsfehlers werden einen Monat lang bestrahlt (Reaktortype:

Harwell Pile BEPO). Die bestrahlten Proben werden nach Zugabe von 2 ml Silberträger (10 mg Ag/ml) in 5 ml Königswasser in der Wärme gelöst. Nach Einengen unter der IR-Lampe verdünnt man unter Rühren mit 10 ml Wasser und fällt das Platin als $(NH_4)_2PtCl_6$ durch Zutropfen von 2 ml konz. Ammoniak aus. Die Filtrierbarkeit wird erhöht, wenn man die Lösung 10 min bei 60° C sich selbst überläßt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und durch Zugabe von 1 ml konz. Ammoniak auf Vollständigkeit der Fällung geprüft. Die Lösungen filtriert man in ein 50 ml-Zentrifugenglas, gibt einige Tropfen 0,1%ige Manoxol-OT-Lösung (erleichtert das Coagulieren des AgCl) zum Filtrat, kocht auf und tropft 6 m Salpetersäure zu, bis die Fällung des AgCl vollständig ist. Man erwärmt und zentrifugiert nach Coagulieren des AgCl. Das AgCl wird 3mal mit je 10 ml heißem Wasser gewaschen, alsdann mit 2 ml warmen konz. Ammoniak gelöst, mit Wasser auf 20 ml verdünnt und 1 ml Fe^{III}-Träger (10 mg Fe/ml) zugegeben. Man zentrifugiert, versetzt mit 1 ml gesätt. $(NH_4)_2S$-Lösung, löst das abdekantierte Ag_2S in 1 ml konz. Salpetersäure und verdünnt auf 20 ml mit Wasser. Nach Abtrennung unlöslicher Schwefelanteile versetzt man mit einigen Tropfen Manoxol-OT-Lösung und fügt unter Sieden tropfenweise 6 m Salzsäure zu, bis die AgCl-Fällung vollständig und coaguliert ist. Das AgCl wird nach dem Abzentrifugieren in 8 ml Cyanidlösung (7 ml 3 m NaCN-Lösung + 1 ml 5 m Natronlauge) gelöst. Nach gutem Durchrühren wird die Lösung in einer Mikroelektrolysezelle nach Pregl bei 4 V 15 min lang elektrolysiert. Die Kathode wird nun gut gewaschen und das Silber in konz. Salpetersäure abgelöst. Nach dem Verdünnen mit 10 ml Wasser wird die AgCl-Fällung und die anschließende Elektrolyse wiederholt. Die erhaltene Silberlösung macht man mit 6 m Natronlauge alkalisch, fügt noch 3 Tr. im Überschuß zu, trennt das ausgefallene Ag_2O ab, löst es wieder mit 4 Tr. konz. Schwefelsäure und dampft zur Trockne ein. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 20 ml Wasser, kocht, bis die Lösung klar ist und fügt 1 ml gesätt. KJO_3-Lösung hinzu. Nach Abzentrifugieren wird mit 4 Tr. konz. Ammoniak gelöst, zentrifugiert und durch Ansäuern mit 3 Tr. konz. Schwefelsäure das $AgJO_3$ wieder ausgefällt. Der Niederschlag wird zentrifugiert, 2mal mit Wasser und 1mal mit 5 ml 95% Äthanol gewaschen. Der Niederschlag, aufgeschlämmt in Alkohol, wird auf ein gewogenes Al-Tellerchen übergeführt, gleichmäßig verteilt, während 15 min bei 110° C getrocknet und anschließend gewogen. Die Aktivität wurde mit einem NaJ(Tl)-γ-Scintillationszähler gemessen. Zwischen Probe und Detektor wurde ein Standard-Al-Pb-sandwich-absorber eingesetzt. Eine Messung mit dem Geigerzähler ist nicht vorteilhaft, da geringe radioaktive Beimengungen mitgezählt werden. Die Differenz zwischen Silberaktivität (korr. auf Untergrund und Ausbeute) eines Standards mit w μg zugegebenen Silbers und einer analogen Probe desselben Gewichtes ohne zugegebenes Silber entspricht der Aktivität von w μg Ag. Der Silbergehalt der Proben wird daher aus den korrigierten Zählraten errechnet.

[1] Talanta (London) **3**, 34—40 (1959). Brunel Coll. Technol. London (England).

R. Hönigschmid-Grossich

Eine Methode zur Pentaboranbestimmung beschreiben A. F. Žigač, E. B. Kazakova und R. A. Kigel[1]. Die Grundlage des Verfahrens bilden folgende Reaktionen mit Äthanol: $B_5H_9 + 15C_2H_5OH \rightarrow 5B(OC_2H_5)_3 + 12H_2$; $5B(OC_2H_5)_3 + 15\ H_2O \rightarrow 5H_3BO_3 + 15C_2H_5OH$. — Das Volumen des in Freiheit gesetzten Wasserstoffs wird gemessen und die Borsäure nach Überführen in die Mannitborsäure durch Titration bestimmt. Nach diesen Angaben wird der Pentaborangehalt berechnet. Nähere apparative Einzelheiten und Arbeitsvorschriften sind dem Original zu entnehmen.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 746—747 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)

Damjana Vukanović

Die Bestimmung von Antimon und Arsen im Elektrodenschlamm der Kupferelektrolyse führen A. N. Polukarov und O. K. Seljanina[1] durch, indem sie die Probe mit metallischem Zinn versetzen und in Salpetersäure lösen. Dabei geht Arsen in Lösung, während Antimon (neben Zinn, Tellur, Gold, Silber und Selen) ungelöst zurückbleibt. Antimon wird dann durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure gelöst und bromatometrisch bestimmt, wobei Tellur und Selen nicht stören. — *Ausführung.* 0,5—1 g des Schlamms werden nach Zugabe von 100 mg Zinnspänen 6—10 min mit 25—30 ml Salpetersäure zum Sieden erhitzt und dann auf 10 bis 15 ml eingeengt. Man verdünnt mit Wasser auf 70—80 ml, erhitzt 5—10 min zum Sieden, läßt auf 50—70° C abkühlen und filtriert. Der Rückstand wird mit heißem Wasser gewaschen. Im Filtrat wird Arsen nach Destillation bestimmt. Der unlösliche Rückstand wird zusammen mit dem Filter in 15—20 ml konz. Schwefelsäure unter Zusatz von 2—3 ml Salpetersäure gelöst und bis zum Auftreten von SO_3-Nebeln erhitzt. In die siedende Lösung gibt man einige Filterschnitzel zur Reduktion des Antimons und erhitzt bis zur klaren Lösung. Die erkaltete Lösung wird mit Wasser auf 50 ml verdünnt, 2—3 min zum Vertreiben von Schwefeldioxyd gekocht und dann mit 20 ml konz. Salzsäure und 100—200 ml Wasser versetzt. In dieser Lösung wird Antimon durch Titration mit Kaliumbromat bestimmt. Die erhaltenen Analysenwerte zeigen gute Übereinstimmung mit nach anderen Methoden erhaltenen Werten.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1447—1448 (1959) [Russisch]. Elektrolytkupfer-Werk, Pischminsk (UdSSR). H. Wunderlich

Eine Schnellmethode zur spektroskopischen Bestimmung der Seltenen Erden in Monaziten und Cerverbindungen (z. B. Cermineralen) beschreibt O. Brieux de Mandirola[1]. — Zur *Durchführung* werden 120 mg Bariumnitrat als spektroskopischer Puffer und 10 mg des entsprechenden Minerals in einem Achattiegel homogenisiert. Die Kathode hat konische Form. Die Anode ist eine Napfelektrode aus Graphit. Zur spektroskopischen Bestimmung wird ein Hilger Modell E 492 Quarz-Spektrograph verwandt (Spaltweite 10 μ, Kodak-Platten 103-O, 250 V, Vorbrennzeit 50 sec, Belichtung 100 sec). Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt $\pm$ 10%. Alle Seltenen Erden bis auf Ytterbium können bestimmt werden.

[1] An. Asoc. quím. argent. **47**, 90—98 (1959). Lab. Espectroscopia Optica Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires (Argentinien).
Irmgard Pfitzer

Zur Bestimmung des Säureäquivalents (der Ionenaustauschkapazität) von Natriumtonmineralien haben A. Buzágh und F. Szántó[1] ein potentiometrisches Titrationsverfahren ausgearbeitet, das ohne vorherige Umwandlung in die H-Form anwendbar ist. Die Titrationen der gleiche Mengen Trockensubstanz enthaltenden, höchst dispergierten Suspensionen werden gegen eine Glaselektrode mit 0,01 n Salzsäure ausgeführt. Die Titrationskurven sind sehr kennzeichnend und weisen einen oder zwei Wendepunkte auf, von welchen der erste der Neutralisation der vom Natriumcarbonat stammenden Hydroxylionen, der zweite dem vollständigen Ionenaustausch des Natriumtonminerals entspricht. Die Differenz der beiden Säureverbrauche, welche den Umschlagspunkten von Methylrot und Phenolphthalein entsprechen, zeigt das Säureäquivalent bzw. die Ionenaustauschfähigkeit des Tonminerals an. Die Titration kann auch mit den genannten Farbindicatoren ausgeführt werden, und wenn man sehr langsam titriert, kann das Säureäquivalent auf 1—2% genau festgestellt werden.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **66**, 13—16 (1960) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Univ. Budapest (Ungarn). J. Plank

Über die flammenphotometrische Bestimmung von Lithium und Caesium in Erzen mit einem integrierenden Gerät berichten N. S. Poluektov, M. P. Nikonova und S. E. Grinzajd[1]. Bei dem integrierenden Gerät, das anderen Apparaten dieser Art nachgebildet ist, belädt der verstärkte Photostrom einen Kondensator, der sich periodisch über eine Neonlampe und einen Widerstand entlädt und dessen Impulse elektromagnetisch gezählt werden. Neben detaillierten Apparaturbeschreibungen werden auch Verdampfungskurven von Li_2O und Cs_2O in der Flamme und Analysenwerte in Form von Tabellen wiedergegeben. Zur Messung dienen die Analysenlinien Li 6708 Å und Cs 8521 Å. Die Proben werden in Tablettenform in die Flamme eingeführt.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 161—163 (1960) [Russisch]. Inst. f. allg. u. anorg. Chem. Akad. Wiss. Ukrain. SSR. O. Gautsch

Zur volumetrischen Uranbestimmung in hochgradigen Erzen und Oxydkonzentraten reduziert T.W. Steele[1] das Uran in perchlorsaurer Lösung mit Blei, oxydiert mit Eisen(III)-lösung und titriert die gebildeten Eisen(II)-ionen mit Kaliumdichromatlösung. — *Arbeitsweise.* Man erhitzt 0,35 g der Probe 30 min lang auf 950° C, versetzt nach dem Abkühlen mit 25 ml 70%iger Perchlorsäure und erhitzt zum Sieden. (Wenn weniger als 30 mg Sulfat vorhanden sind, kann das Erhitzen auf 950° C unterbleiben. Bei Anwesenheit von organischer Substanz müssen dann aber noch 5 ml Salpetersäure zugesetzt werden.) Man hält die perchlorsaure Lösung im Sieden bis die Substanz vollständig zersetzt ist und läßt noch weitere 30 sec sieden. Dann läßt man abkühlen, verdünnt auf etwa 50 ml und kocht etwa 1 min (um Chlor zu vertreiben), kühlt auf unter 8° C, überführt in einen Scheidetrichter, verdünnt mit kaltem Wasser auf 100 ml, mischt, versetzt mit 10 ml Kupferronlösung (6 g/100 ml), mischt wieder und läßt 5—10 min stehen. Dann gibt man 10 ml eiskaltes Chloroform zu, schüttelt 15 sec, wartet 2 min und läßt das Chloroform ab. Man fügt nochmals 1 ml Kupferronlösung zu (falls erforderlich mehr) und schüttelt noch 3—4 mal mit Chloroform. Die wäßrige Phase versetzt man mit 2 ml Salpetersäure, erhitzt bis zum Rauchen und läßt 1 min sieden. Nach Abkühlen und Abspülen der Gefäßwände wird das Erhitzen mehrmals bis zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure wiederholt. Man engt dann auf 15 ml ein, verdünnt auf 40 ml, kocht 1 min, um Chlor zu vertreiben, und verdünnt in einem Weithalskolben auf 60 ml. Anschließend versetzt man mit 5 ± 1 g granuliertem Blei, stellt in den Kolben ein Reagensglas, das ein erbsengroßes Stück Marmor und 15 ml Perchlorsäure (1 + 1) enthält, und erhitzt. Der Kolben ist dabei mit einem Stopfen verschlossen, der ein U-förmiges Überführungsrohr trägt. Dieses taucht man nach 20 min Sieden der Probe in 15 ml 20%ige Natriumcarbonatlösung und kühlt mit fließendem Wasser. (Der Eintritt von Natriumcarbonat in die Analysenlösung würde die Acidität herabsetzen und unter Umständen Uran als Phosphat fällen). Man dekantiert vom Blei ab, wäscht mehrmals mit 1%iger Perchlorsäure nach, setzt 10—20 ml 15%ige Eisen(III)-perchloratlösung (siehe unten) zu, fügt nach 30 sec noch 15 ml Phosphorsäure (1 + 1) hinzu, verdünnt mit 120—150 ml Wasser und titriert nach Zusatz von 5 Tr. 0,3%iger Natriumdiphenylaminsulfonatlösung mit 0,05 n Kaliumdichromatlösung zum violetten Endpunkt. Man subtrahiert 0,08 ml als Blindwert für den Indicator. — Die Methode zeigt gegenüber gravimetrischer Uranbestimmung Abweichungen bis ± 0,3%. — *Eisen(III)-perchloratlösung.* Man versetzt 200 ml 70%ige Perchlorsäure mit 120 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, erhitzt bis zum Rauchen und läßt 10 min lang abrauchen. Dann kühlt man, fügt 50 ml Wasser zu und raucht nochmals ab. Dies wiederholt man bis zur vollständigen Entfernung von Chlorwasserstoff und füllt dann auf 1 l auf.

[1] Analyst **85**, 55—62 (1960). Univ. Johannesburg (Südafrika). H. Haug

Fragen, die bei der flammenphotometrischen Analyse von Erdalkalioxydkathoden auftreten, behandeln E. Pungor und A. J. Hegedüs[1]. Zunächst stellen die Verff. fest, daß Eichkurven, die mit den Atomlinien der Elemente *Calcium* (422,67 nm), *Strontium* (460,73 nm) und *Barium* (553,56 nm) aufgenommen werden, gekrümmt verlaufen, daß sich dagegen bei Verwendung von Molekülbanden (Calcium 554 und 624, Strontium 670 und Barium 493, 515, 745 und 870 nm) geradlinige Eichkurven ergeben. Das gilt für Flammen verschiedener Temperatur. Die Krümmung der Atomlinieneichkurven wird stärker mit abnehmender Flammentemperatur. Die Verff. berichten über die gegenseitigen additiven Störungen der Kationen untereinander und geben hierfür eine Korrekturformel an, deren Wirksamkeit an Hand von Analysenbeispielen demonstriert wird. Aus den tatsächlichen Emissionswerten der Atomlinien berechnen die Verff. die thermischen Dissoziationsenergien und finden eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten für die Erdalkalioxyde. Andererseits werden die Temperaturen verschiedener Flammen aus den Emissionswerten berechnet. Abschließend berichten die Verff. noch über den Störeinfluß verschiedener Anionen.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 87—101. Univ. und Forschungsinst. nachrichtentechn. Ind., Tungsram, Budapest (Ungarn). F. Rosendahl

Für die Untersuchung von Eisenkoks, einem in Koksöfen aus einem Gemisch von Kohle und Eisenerz erhaltenen Produkt, schlägt F. Marion[1] das folgende *Verfahren* vor: Die Analyse von *Gesamtkohlenstoff* erfolgt in bekannter Weise durch Verbrennung. Der *Zementit* wird durch Umsetzung mit einem Wasserdampf-Wasserstoffgemisch bei erhöhter Temperatur nach der vom Verf. früher beschriebenen Methode erfaßt[2]. *Metallisches Eisen* wird indirekt unter Benutzung der von F. Marion und J. Aubry[3] mitgeteilten *Reaktion mit Triammoniumtetrathiocyanato-argentat* bestimmt. Mit diesem Reagens setzt sich nicht nur das metallische Eisen, sondern auch der Zementit um, allerdings langsamer als das Metall. In nahezu kochender Lösung ist die Reaktion mit beiden Körpern in etwa 10 min vollständig. Die heiße Triammoniumtetrathiocyanato-argentatlösung greift aber auch die Oxyde des Eisens teilweise an. Verf. umgeht diese Schwierigkeit, in dem er zwei Einwaagen, einmal 20 und einmal 40 min, reagieren läßt und durch Extrapolation auf die Zeit Null den Anteil gelöster Oxyde findet. Dies setzt voraus, daß man sich vorher durch Versuche ein Bild über die Löslichkeit der vorliegenden oxydischen Eisenverbindungen gemacht hat. Nach der vollständigen Reaktion mit Triammoniumtetracyanato-argentat liegt abgeschiedenes Silber im Gemisch mit den oxydischen Eisenverbindungen vor. Das Silber wird mit Quecksilber(II)-nitrat[3] entfernt und das Eisen in beiden Oxydstufen in geeigneter Weise bestimmt. Daß hier offensichtlich nur die oxydischen Eisenverbindungen erfaßt werden, die sich der Reaktion mit dem Silberkomplexsalz entzogen haben, wird nicht besonders erwähnt. Das vorgeschlagene Verfahren hat bei der Untersuchung synthetischer Gemische gute Ergebnisse gezeigt; bei der Untersuchung zementit- und eisenoxydreicher Gemische mit wenig metallischem Eisen erwies sich die Eisenbestimmung durch Extrapolation als zu ungenau. Analysenergebnisse werden nicht mitgeteilt, industrielle Produkte sind nach dem Verfahren wohl noch nicht untersucht worden.

[1] Bull. Soc. chim. France **1960**, 393—394. Fac. Sci., Lille (Frankreich). — [2] Marion, F.: Bull. Soc. chim. France **1958**, 1181; vgl. diese Z. **169**, 222 (1959). — [3] Marion, F., u. J. Aubry: Chim. analytique **41**, 401 (1959); vgl. diese Z. **175**, 451 (1960). S. Eckhard

Die Acidität der Oberfläche von Silicaten und Alumosilicaten untersuchen J. J. Fripiat, G. Vancompernolle und A. Servais[1] durch Titration im nichtwäßrigen Medium. 0,2—0,5 g der Probe werden in 25 ml Benzol, welches mit

Natriummethylatlösung neutralisiert ist, aufgeschlämmt und dann mit 0,1—0,01 n Natriummethylatlösung gegen verschiedene Indicatoren titriert. Genauere Ergebisse werden in analoger Weise durch Hochfrequenztitration erzielt. Aus den Titrationskurven wird geschlossen, daß bei Silicagel, Crackkatalysatoren, Montmorillonit und Kaolin verschieden saure Gruppen vorhanden sind, deren Säurestärke in der Reihenfolge $[H_3O]^+$, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $\rightarrow SiOH$, $[Na(H_2O)]^+$ oder $[K(H_2O)]^+$, H_2O abnimmt. Bei Aluminiumoxydhydraten wurden keine sauren Gruppen beobachtet.

[1] Bull. Soc. chim. France **1960**, 250—259. Univ. Löwen (Belgien). G. Denk

Die Trennung und Bestimmung kleiner Mengen von vier- und sechswertigem Selen in Tellursäure beschreibt C. R. Veale[1]. In nahezu neutraler Lösung wird mit einem geringen Überschuß von Hydraziniumdichlorid neben einer geringen Menge Tellursäure nur das 4wertige Selen reduziert, in 2,3 n salzsaurer Lösung dagegen auch das 6wertige Selen. Soll nur der Gesamtgehalt an Selen bestimmt werden, so kann sofort bei dieser Säurekonzentration reduziert werden. Das ausgeschiedene Selen wird mit Salpetersäure gelöst und colorimetrisch bestimmt. Kleinere Mengen als 1,7 μg Se lassen sich nicht mehr erfassen. Muß die Einwaage größer als 17 g sein, dann trennt man zunächst mit einem Anionenaustauscher. Die Vollständigkeit der Trennung wird mit dem radioaktiven Isotop ^{75}Se kontrolliert. — *Ausführung. Selen(IV).* Man löst die Probe in Wasser, verdünnt je nach der Größe der Einwaage (2—17 g) auf 50—250 ml, reduziert mit 2—4 ml einer gesätt. Lösung von Hydrazindihydrochlorid unter Erhitzen bis zum Sieden und läßt 3 Std bei 40—60° C stehen. Den Niederschlag filtriert man durch Filtertiegel Nr. 2, wäscht 3mal mit Wasser, löst den Rückstand in 5 ml konz. Salpetersäure und bestimmt Selen colorimetrisch mit 3,3′-Diaminobenzidin nach der von C. R. Veale[2] beschriebenen Weise. *Zur Bestimmung von* Se^{VI} engt man das Filtrat auf 100 ml ein, gibt 23 ml konz. Salzsäure hinzu, versetzt mit 2—6 ml gesätt. Hydrazindihydrochloridlösung, erhitzt zum Sieden, läßt wieder 3 Std bei 40—60° C stehen und ermittelt dann Selen wie oben beschrieben. — Ist die Einwaage größer als 17 g, löst man sie in so viel Wasser, daß nicht mehr als 100 g Tellursäure im Liter sind, stellt mit Essigsäure p_H 2,6—2,8 ein, läßt die Lösung mit einer Geschwindigkeit von 10 ml/Std durch den Ionenaustauscher (Amberlite IRA-400, Acetatform) fließen, eluiert mit 200 ml 3 m NaCl-Lösung und wäscht 3mal mit je 25 ml Wasser. Zur Lösung gibt man 4 ml Hydrazindihydrochloridlösung und verfährt weiter wie oben. Das Filtrat vom Selen dampft man auf 300 ml ein, fügt 65 ml konz. Salzsäure und 4 ml Hydraziniumdichloridlösung hinzu und bestimmt Selen ebenfalls in der oben beschriebenen Weise. — Durch den Ionenaustauscher läßt man vor Gebrauch 3 m Natriumacetatlösung fließen, die mit Essigsäure auf p_H 2,6—2,8 gebracht wird.

[1] Analyst **85**, 133—139 (1960). Nat. Chem. Lab., Teddington, Middlesex (England). — [2] Analyst **85**, 130 (1960); vgl. diese Z. **178**, 65 (1960). G. Denk

Über die Anwendung der Rundfilterchromatographie als Ergänzungsmittel zur fraktionierten Destillation bei der Zerlegung der Phenolfraktion eines Braunkohlenschwelteers berichten E. Terres und F. A. Bull[1]. Die Trennung der mit Alkali extrahierten Phenole erfolgt zunächst durch eine grobe und eine anschließende feine fraktionierte Destillation. Die aus der 2. Destillation erhaltenen Fraktionen werden auf Schl. & Sch.-Rundfiltern Nr. 2043b in der von F. Cramer[2] angegebenen Apparatur mit einem Fließmittel aus Cyclohexan (91,4 Vol-%), Benzol (7,6 Vol-%) und Methanol (1,0 Vol-%) chromatographiert und durch Besprühen mit diazotierter Sulfanilsäure bzw. einer Mischung von Eisen(III)-chlorid-Kaliumhexacyanoferrat(III)[3] sichtbar gemacht. Die Schwierigkeit der qualitativen Zuordnung

der einzelnen Flecken beruht in der Auffindung von geeigneten Modell- und Vergleichssubstanzen. Auf Grund der höchstwahrscheinlichen Anwesenheit höherer Phenole im Kohlenteer, insbesondere im Braunkohlenschwelteer, müssen in erster Linie eine Reihe derartiger Phenole systematisch hergestellt werden, bevor man eine vollständige Aufklärung der im Teer vorhandenen Kreosote erwarten kann. Die Verff. konnten 36 verschiedene Verbindungen feststellen, von denen 23 mit hinreichender Sicherheit identifiziert werden konnten. Weiterhin gelang es, eine zufriedenstellende mathematische Erklärung für die außerordentliche gute Trennschärfe der Rundfilterchromatographie zu geben.

[1] Brennstoff-Chem. **41**, 39—46 (1960). Techn. Hochsch. Karlsruhe. — [2] Papierchromatographie, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstraße (1953). — [3] Toepsch, H.: Diss. TH Karlsruhe 1954; Brennstoff-Chemie **36**, 272, 275 (1955).

H. Garschagen

Die Carbonatbestimmung in Böden nach C. J. Schollenberger[1] hat J. H. Watkinson[2] kritisch untersucht. Der Verf. weist darauf hin, daß schon bei 45° C auch CO_2 durch Oxydation von Huminsäuren trotz Anwesenheit von Eisen(II-)salzen entwickelt wird, und empfiehlt die Verwendung einer Vakuumpumpe, um ein Ansteigen der Temperatur über 30° C zu vermeiden. Auch der p_H-Wert der Bodenprobe und die Zeit des Kontaktes der Probe mit Feuchtigkeit haben einen Einfluß auf das Analysenergebnis.

In einer anschließenden Arbeit gibt J. H. Watkinson[3] eine *Vakuumdestillationsmethode zur Carbonatbestimmung in Böden* an. — *Arbeitsweise.* Man bringt die fein gepulverte Probe in den 200 ml-Kolben (Abb. 1), evakuiert den Apparat mit einer Wasserstrahlpumpe, gibt 25 ml 0,04 n Bariumhydroxydlösung in den 1 l-Kolben und 150 ml 0,5%ige ÄDTA-Lösung zur Probe, erhitzt auf 90° C bis 95° C und öffnet den Hahn so, daß im Destillat die Temperatur nicht über 40° C steigt. Nach 5 min beendet man das Erhitzen, öffnet den Hahn vorsichtig ganz und stellt mit kohlensäurefreier Luft wieder Atmosphärendruck im Apparat her. Jetzt wird mit 0,02 n Salzsäure der Bariumhydroxydüberschuß mit Thymolphthalein als Indicator auf Blaufärbung zurücktitriert.

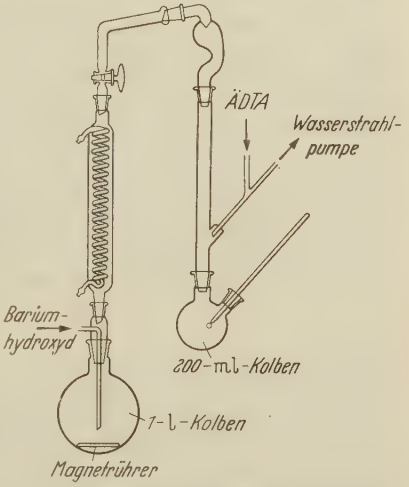


Abb. 1. Apparatur zur Carbonatbestimmung in Bodenproben nach J. H. Watkinson

[1] Soil Sci. **30**, 307 (1930); **59**, 57 (1945). — [2] Analyst **84**, 659—660 (1959). Rukahia Soil Res. Station, Hamilton (Neu-Seeland). — [3] Analyst **84**, 661—662 (1959).

Klaus Brodersen

Mit der Analyse synthetischer (technischer) Fettsäuren befaßt sich A. Seher[1]. Die Anwesenheit synthetischer Fettsäuren ist wahrscheinlich, wenn der Schmelzpunkt bei einer Jodzahl von etwa 0 sehr niedrig ist. Auch können sie an ihrem charakteristischen Geruch erkannt werden. Zur Prüfung auf synthetische Fettsäuren können folgende Methoden angewendet werden. — *Restsäurezahl.* Da bei synthetischen Fettsäuren infolge ihres Gehaltes an tertiären Carboxylgruppen die Veresterung mit Methanol in Gegenwart saurer Katalysatoren behindert ist,

ergeben sich hohe Restsäurezahlen von 15—20. Natürliche Fettsäuren zeigen nur Restsäurezahlen von 0,5. Man löst etwa 2 g Fettsäuren (Einwaage E) in 20 ml Methanol, kocht mit 8 ml einer methanolischen 10%igen Lösung von wasserfreier Toluolsulfonsäure 10 min am Rückfluß, kühlt sofort ab und titriert mit 0,5 n alkoholischer Kalilauge gegen Phenolphthalein oder Alkaliblau 6 B (Verbrauch *a* Milliliter). Ein Blindversuch wird entsprechend durchgeführt (Verbrauch *b* Milliliter). Restsäurezahl = $(a - b) \cdot 28{,}05/E$. — *Furfurol-Salzsäure-Probe.* 4 g Fettsäuren verseift man mit 50 ml 0,5 n alkoholischer Kalilauge und nimmt den Verseifungsrückstand in 100 ml warmem Wasser auf. Unter Schütteln wird mit 15—20 ml Magnesiumsulfatlösung (43 g $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$/l) versetzt und nach dem Abkühlen auf 20° C filtriert. Man säuert das Filtrat mit etwa 4 ml 1 n Schwefelsäure an und schüttelt mehrmals mit Petroläther oder Äther aus. Die Auszüge werden mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. 2—3 Tr. des öligen Eindampfrückstandes werden mit 1 ml rauchender Salzsäure 2 min in ein Wasserbad von 70° C gestellt und mit 10 Tr. 2%iger alkoholischer Furfurol-Lösung überschichtet. Synthetische Fettsäuren zeigen an der Grenzschicht einen grünen bis blaugrünen Ring, während natürliche nur einen gelbgrünen Ring ergeben. Nach dem Umschütteln wird die Lösung bei synthetischen Fettsäuren blaugrün → blau → blauviolett, bei natürlichen gelblichbräunlich → tief braun → violettbraun. — Diese Nachweise zeigen bei positivem Ausfall die Anwesenheit synthetischer Fettsäuren an, jedoch kann bei negativem Ausfall nicht auf die Abwesenheit solcher Säuren geschlossen werden, da die Verfahren nur auf der Reaktion bestimmter Bestandteile beruhen. — Sicherer ist der Nachweis der ungeradzahligen Fettsäuren durch Papierchromatographie nach bekannten Methoden. — Bei allen anderen Prüfungen können die schon für Fette angegebenen Methoden Verwendung finden. Bei der Bestimmung der acidimetrischen Kennzahlen können Schwierigkeiten auftreten, weil der Farbumschlag bei den oft sehr dunklen technischen Fettsäuren nicht visuell erkennbar ist. Man benutzt dann elektrometrische Methoden (Glaselektrode).

[1] Fette u. Seifen **59**, 451—456 (1957). Deutsches Inst. Fettforschung, Münster (Westf.). MARGOT ZIMMERMANN

Über die Bestimmung radioaktiver Spaltprodukte von Atombomben (Zirkonium-95 und Niob-95) in Pflanzen berichten F. SCHEFFER und F. LUDWIEG[1]. — *Arbeitsweise.* Man verascht 20—100 g des getrockneten Pflanzenmaterials bei 600—800° C in einer Porzellanschale, nimmt mit konz. Salzsäure auf, scheidet wie üblich die Kieselsäure ab und filtriert. Zum Filtrat gibt man als Rückhalteträger 20 mg Yttrium (als Chloridlösung). Den Rückstand auf dem Filter raucht man zur Entfernung der Kieselsäure im Platintiegel mit 40%iger Fluorwasserstoffsäure und etwas konz. Schwefelsäure zweimal ab. Den noch verbliebenen Rückstand, (der den überwiegenden Teil der Aktivität an ^{95}Zr und ^{95}Nb enthält), schließt man mit der 6fachen Menge Natriumkaliumcarbonat auf und vereinigt die salzsaure Lösung des Aufschlusses mit dem ersten Filtrat. Zu dieser Lösung (die 1—2 n an Salzsäure sein soll) gibt man in der Siedehitze Zirkoniumträger ($ZrOCl_2$-Lösung; 20 mg Zr), der als Zirkoniumphosphat (notfalls nach Zusatz von $(NH_4)_2HPO_4$) ausfällt. Den abzentrifugierten und gewaschenen Niederschlag löst man durch Zusatz von 3 g Oxalsäure, ergänzt auf 60 ml und fügt Niobträger zu ($NbCl_5$-Lösung; 10 mg Nb). (Durch die Zirkoniumphosphat-Fällung werden 90—95% des ^{95}Nb und 95% des ^{95}Zr abgetrennt; zur Erzielung einer vollständigen Abtrennung wiederholt man in der abzentrifugierten Lösung die Fällung mit 20 mg Zirkoniumträger.) Man gibt zur oxalsauren Lösung noch Yttriumträger (YCl_3-Lösung; 20 mg Y) zu, stellt mit Ammoniak p_H 1—2 ein und filtriert den Yttriumoxalatniederschlag ab. Das auf 100 ml verdünnte Filtrat versetzt man mit 5 g Ammoniumchlorid, erhitzt

zum Sieden, stellt mit Ammoniak ein p_H von 4,5—5 ein und fällt mit 5 ml frischer 5%iger Tanninlösung das Niob aus. Man hält 15 min auf 80° C, filtriert, wäscht mit 5%iger Ammoniumchloridlösung, trocknet den Niederschlag und verglüht bei 800° C zu Nb_2O_5. Das Filtrat erhitzt man zum Sieden, gibt weitere 8 ml der 5%igen Tanninlösung zu, fällt das Zirkonium durch Zugabe von 10 ml Ammoniaklösung (1:2), hält wieder 15 min auf 80° C, filtriert, wäscht mit heißer NH_4Cl-Lösung und verglüht den Niederschlag bei 800° C zu ZrO_2. Die Radionuklide ^{95}Zr und ^{95}Nb lassen sich durch ihre β- und ihre γ-Strahlung erfassen.

[1] Landwirtschl. Forsch. **13**, 52—58 (1960). Univ. Göttingen. H. Haug

Die Bestimmung des Calciums in pflanzlichem Material durch Atom-Absorptionsspektralphotometrie wird nach D. J. David[1] in geringerem Maße durch dritte Partner gestört als entsprechende flammenphotometrische Verfahren. In Modellversuchen, bei denen als Lichtquelle eine Neon- bzw. Argon-gefüllte Calcium-Hohlkathode mit ringförmiger Zirkoniumanode und zur Zerstäubung der Analysenlösung ein Lundegardh-Brenner (Acetylen-Luft) verwendet wurden, zeigt der Verf., daß die Absorption der Ca-Resonanzlinie 4226,7 Å stark davon abhängt, in welcher Höhe die Flamme durchstrahlt wird; außerdem wird die Meßempfindlichkeit durch gleichzeitig in der Analysenlösung vorhandene Aluminium- und besonders Phosphationen stark vermindert. Erst bei hohen Gehalten von diesen Ionen werden konstante Werte gemessen. Diese Störungen lassen sich durch Zusätze von Eisen(III)-chlorid nicht ausschalten; sie verschwinden aber bei Lösungen, die 6000 ppm Magnesium (als Sulfat) und 2 Vol-% Schwefelsäure enthalten. Die gleichen Zusätze verhindern auch Störungen durch Kieselsäuregehalte unter 40 ppm. Der Einfluß kleiner, wechselnder Gehalte von Natrium (20 ppm) und Kalium (200 ppm) im Probenmaterial wird durch Zusätze von 200 ppm Natrium und 1500 ppm Kalium zu den Lösungen unwirksam gemacht. Unter diesen Bedingungen sind die an verschiedenen synthetischen und natürlichen Proben gewonnenen Meßwerte gut reproduzierbar und stimmen mit flammenphotometrischen und maßanalytischen Befunden überein. Das Verfahren läßt sich für Ca-Gehalte zwischen 1 und 80 ppm benutzen. — *Arbeitsvorschrift.* 0,3—0,5 g des getrockneten Pflanzenmaterials werden im 100 ml-Kjeldahl-Kolben mit einer Mischung von genau 1,25 ml konz. Schwefelsäure und 3,75 ml konz. Perchlorsäure sowie mit etwa 15 ml konz. Salpetersäure versetzt und bis zur Vertreibung überschüssiger Salpetersäure gekocht; dann werden bei stärkerer Hitze unter Umschütteln die Perchlorsäure vertrieben und die Kieselsäure entwässert (nicht bis zur Entwicklung von SO_3 erhitzen!). Nach Abkühlung pipettiert man 10 ml kaltes Wasser hinzu, schwenkt um und filtriert in einen 50 ml-Meßkolben. Der Kjeldahl-Kolben wird noch einmal mit 10 ml, dann mehrfach mit je 5 ml Wasser gespült; die Spülflüssigkeit wird in den Meßkolben filtriert, der nach Auswaschen des Filters zur Marke aufgefüllt wird. Ein aliquoter Anteil von 20 ml wird in einem 25 ml-Meßkolben mit 5 ml einer Lösung versetzt, die 3% Mg, 0,1% Na und 0,75% K als Chloride enthält. Ebenso werden die Standardproben angesetzt. Analysen- und Standardproben werden der Messung in der früher beschriebenen Anordnung[2] unterworfen.

[1] Analyst **84**, 536—545 (1959). C.S.I.R.O., Div. Plant Industry, Canberra, A.C.T., (Australien). — [2] David, D. J.: Analyst **83**, 655 (1958); vgl. diese Z. **171**, 304 (1959/60). H. Hartkamp

Die Zusammensetzung der Fettsäuren des Samenöls des abessinischen Meerkohles (Crambe-Abyssinica) untersuchen H. Niewiadomski, B. Drozdowski und W. Zwierzykowski[1]. Die Samen werden mit Petroläther extrahiert; das Lösungsmittel wird im Vakuum unter CO_2 entfernt. Die chemischen und physikalischen

Eigenschaften des Öls werden nach den DGF-Einheitsmethoden bestimmt. Anschließend wird das Öl verseift, die Seifen werden mit verd. Salzsäure zerlegt, die Fettsäuren mit Äther extrahiert und durch Abdampfen im Vakuum isoliert. Durch Molekulardestillation der Fettsäuren in einer Kurzweg-Destillationsapparatur mit Kaskadenverdampfer (Schott & Gen., Jena) bei 10^{-3} bis 10^{-4} Torr werden 15 Fraktionen erhalten. Diese werden in benzolischer Lösung der Papierchromatographie auf Whatman-Papier Nr. 4 (mit Paraffinkohlenwasserstoffen vom Siedepunkt 190 bis 220° C imprägniert) mit 95%iger Essigsäure als Trennmittel unterworfen. Nach 20 Std wird nach H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch[2] angefärbt (Überführung in die Kupferseifen). Zur quantitativen Bestimmung werden die Kupferseifen mit 0,1 n Schwefelsäure bei 60° C eluiert. Die Lösung wird polarographiert. — Nach dieser Analyse enthält das Samenöl des abessinischen Meerkohles folgende Fettsäuren: *Myristinsäure* 4,7%, *Palmitinsäure* 9,7%, *Arachinsäure* 2,7%, *Behensäure* 0,1%, *Ölsäure* 18,7%, *Linolsäure* 12,7% und *Erucasäure* 51,4%.

[1] Fette u. Seifen **61**, 897—899 (1959). Techn. Hochschule Gdańsk. — [2] Fette u. Seifen **56**, 154 (1954); vgl. diese Z. **146**, 115 (1955). Margot Zimmermann

Quantitative Bestimmung von ε-Caprolactam. L. Mankus und A. Kayser[1] geben zur quantitativen Bestimmung von ε-Caprolactam eine einfache Methode an, bei welcher nach saurer Hydrolyse mit Natronlauge potentiometrisch titriert wird. Die Standardabweichung beträgt ± 0,5%. — Aufgabe: 20—30 ml der 0,3—1,0 g ε-Caprolactam enthaltenden Lösung werden mit so viel Salzsäure versetzt, daß sie ungefähr 1 n salzsauer werden. Man kocht 4 Std unter Rückfluß und titriert die erkaltete Lösung bei Benutzung einer Glas- und einer Kalomelelektrode mit n Natronlauge. Das Potential steigt zweimal sprunghaft an und zeigt demnach zwei Neutralisationspunkte. Die zwischen den beiden Potentialsprüngen verbrauchte Maßlösung entspricht dem ε-Caprolactamgehalt. Die Methode bewährte sich bei der Untersuchung solcher Caprolactamlösungen, welche verschiedene Verunreinigungen enthielten, und ist daher im Betrieb brauchbar.

[1] Magyar Kémiaiskusok Lapja **15**, 86 (1960) [Ungarisch]. Inst. für mineralorganisch-chemische- und Kunststoff-Forschung, Budapest. J. Plank

Zur quantitativen Mikrobestimmung von Diphenyl in Einwickelpapier beschreibt A. Rahman[1] eine colorimetrische Methode, welche auf der Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure, Spuren Formaldehyd und Eisen(III)-ionen beruht. Unter der Voraussetzung, daß das Verhältnis Diphenyl:Formaldehyd immer konstant gehalten wird, gehorcht die entstehende Blaufärbung dem Beerschen Gesetz bis 14 μg/5 ml Reagens. Die verhältnismäßig komplizierte Arbeitsvorschrift muß der Originalarbeit entnommen werden.

[1] Analyst **85**, 116—121 (1960). Dep. Fruit and Vegetable Storage, Rehovot (Israel). H. Garschagen

4. Analyse von biologischem Material

Aminosäuren. *Zur colorimetrischen Aminosäurebestimmung* behandelt W. A. Vincent[1] die zu untersuchende Lösung mit einer Kupferphosphatsuspension und bestimmt das in Lösung gegangene Kupfer, das der Molarität der Aminosäuren proportional ist, mit Diäthyldithiocarbaminat. Die Methode ist besonders zur Untersuchung von Eluaten nach chromatographischer Trennung geeignet. Peptide und Proteine stören mehr. — *Arbeitsweise.* 0,1 ml der Probelösung, 3,0 ml Kupfer-

phosphatsuspension (1%ig in Wasser), 2,0 ml BDH-Universal-Pufferlösung p_H 7,0 werden in einem Zentrifugenglas über Nacht inkubiert. Bei Verwendung von feinverteilter Suspension (BDH) erübrigt sich das Schütteln. Man zentrifugiert, gibt zu 0,1 ml der überstehenden Lösung 3,0 ml derselben Pufferlösung, 0,1 ml einer 1%igen wäßrigen Lösung von Natriumdiäthyldithiocarbaminat und schüttelt um. Nach 15 min mißt man die Extinktion bei 440 nm unter Verwendung eines Violett-Filters. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 2% bei Konzentrationen zwischen 50—1000 μg/ml Aminosäure (hier α-Alanin).

[1] Nature (London) **185**, 530 (1960). Inst. Technol., Bradford (England).
URSULA BAUMANN

Die Intensität der Aminosäurefärbung auf Papierchromatogrammen mit nichtreduziertem Ninhydrin wird nach Untersuchungen von M. ŠTEFL, J. TULACH und A. SOVOVÁ[1] von verschiedenen Faktoren beeinflußt. Von denselben können als wichtigste das Ninhydrinlösungsmittel, die Papierfeuchtigkeit, die Färbungstemperatur und die Konzentration des Ninhydrins im Verhältnis zu der in einer Papierflächeneinheit enthaltenen Menge der Aminosäure genannt werden. Verff. erbrachten experimentell den Nachweis, daß eine maximale Farbintensität durch Anwendung des leichtflüchtigen Acetons als Ninhydrinlösungsmittel erzielt werden kann. Bei der Anwendung anderer Lösungsmittel ist die Färbung der Aminosäuren schwächer, Lösungsmittelreste im Papier setzen die Farbintensität herab. Die optimale Reaktionstemperatur für die Färbung von Aminosäuren mit Ninhydrin am chromatographischen Papier beträgt 60° C. Veränderungen der Temperatur um $\pm$ 1—2° C setzen die Farbintensität stark herab, besonders wenn es sich um höhere Temperaturen handelt. Durch langandauernde Färbung bei Raumtemperatur wird keine maximale Farbintensität erzielt. Die für die Färbung optimale Reaktionsdauer beträgt bei allen Feuchtigkeitsbedingungen bei der genannten optimalen Temperatur 25—30 min. Die Intensität der Farbbildung von Aminosäuren mit Ninhydrin am Chromatographierpapier wird am stärksten von dem Wassergehalt des Papieres beeinflußt. Eine optimale Wassermenge im Papier wird durch die Sättigung des Trockenschrankraumes mit Wasserdampf unter gleichzeitigem Zusatz von 2—3% Wasser zum Aceton als Ninhydrinlösungsmittel erzielt (bei 1% Ninhydrin im Aceton und je 0,01 ml dieser Lösung in 1 cm² Papierfläche).

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 435—442 (1960). Landwirtsch. Hochsch., Prag (ČSR). H. GARSCHAGEN

Über die quantitative papierchromatographische Bestimmung von freien Aminosäuren in tierischen Geweben berichten LI-CHUN CHEN, CHUNG-YEN WANG und CHAO-WEN SHEN[1]. Nach Entfernung der Proteine, Lipoide und Salze (Ionenaustauscher) werden die freien Aminosäuren durch 2dimensionale Papierchromatographie bestimmt. Die Fehler liegen unterhalb $\pm$ 5%.

[1] Acta biochim. sinica **1**, 10—18 (1958) [Chinesisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Acad. Sinica, Shanghai (China). H. GARSCHAGEN

Den Nachweis von l-Phenylalanin in Caseinhydrolysaten führen K. R. L. MANSFORD, A. JONES, und S. M. BURNS[1] nach 4 bekannten Methoden durch (Decarboxylase-Methode[2], Nitrierung nach KAPELLER, ADLER und KUHN[3], mikrobiologischer Nachweis mit Escherichia coli[4] und mikrobiologischer Nachweis mit Leuconostoc mesenteroides P 60[5]) durch und vergleichen Ergebnisse und Arbeitsaufwand. Danach ist der mikrobiologische Nachweis mit einer Mutante von Escherichia coli in der Modifikation von DICKINSON[4] und JONES und BURNS[4] am besten geeignet, um

1-Phenylalanin schnell und genau, auch in den niedrig konzentrierten Caseinen, die zur Behandlung von Phenylketonuria verwendet werden, nachzuweisen.

[1] Analyst **84**, 750—751 (1959). Beecham Res. Labs., Betchworth, Surrey, und Beecham Maclean Ltd., Brentford, Middlesex (England). — [2] Udenfriend, S., u. J. R. Cooper: J. biol. Chemistry **203**, 953 (1953). — Brodie, B. B., u. S. Udenfriend: J. biol. Chemistry **158**, 705 (1945). — [3] Block, R. J., u. D. Bolling: The Amino Acid Composition of Proteins and Foods, 2. Aufl. S. 139, Verlag C. C. Thomas, Springfield, Ill. (USA). — [4] Dickinson, L.: Analyst **83**, 647 (1958). — Jones, A., u. S. M. Burns: Analyst **83**, 648 (1958). — [5] Horn, M. J., D. B. Jones u. A. E Blum: U S. Dep. of Agriculture, Miscellaneous Publication No. 696 (1950).

Ursula Baumann

R. J. Thibert und R. M. Ottenbrite[1] haben *die polarographische Analyse von α-Methyl-D,L-Cystin* untersucht und folgende *Arbeitsvorschrift* angegeben: Die Probelösung wird mit 0,1 n Salzsäure mit einem bestimmten Thymolgehalt als Maximumunterdrücker zu 100 ml aufgefüllt, 5 min mit Stickstoff durchperlt und von 0 bis −1,0 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode polarographiert (t = 3 sec, m = 2,57 mg/sec, $m^{2/3}t^{1/6}$ = 2,253 $mg^{2/3}$ $sec^{-1/2}$ bei 25° C und −0,555 V). Die Höhe der polarographischen Stufe ist bei 25, 30 und 37,5° C im Bereich $5 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen der Konzentration proportional, wenn um die Höhe der durch Thymol hervorgerufenen Vorstufe korrigiert wird. Das Halbstufenpotential ist abhängig vom p_H-Wert und vom Thymolgehalt, es liegt bei 20° C und $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ m Thymol bei −0,555 V und wird mit wachsendem Gehalt ebenso wie mit steigendem p_H-Wert negativer. Der Temperaturkoeffizient des Diffusionsstroms ist zwischen 0 und 45° C in 10^{-3} m Lösungen konstant (0,88 μA/Grad). Die Reduktion verläuft irreversibel.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 106—107 (1960). Essex College, Assumption Univ. Windsor, Ontario (Canada).

K. Cruse

Ein vereinfachtes Verfahren zur Tryptophanbestimmung beschreiben C. H. Brieskorn und H.-W. Berg[1]. Als Grundlage des Verfahrens dient die Farbreaktion von Tryptophan mit Glyoxylsäure. Begleitstoffe der Proteine müssen vorher entfernt werden, da sie die Farbbildung beeinträchtigen. Zur Zeitersparnis wird das Protein nicht vollständig hydrolysiert, sondern nur in Lösung gebracht. Der dadurch erhaltene Wert, der höher als der eigentliche Tryptophangehalt liegt, wird als „Tryptophan-Peptid-Wert" bezeichnet, durch Multiplikation dieses Wertes mit dem Faktor 0,64 erhält man annähernd den Tryptophangehalt (von tierischen Eiweißstoffen). — *Arbeitsweise.* 2 g des im Fleischwolf homogenisierten Materials (oder 0,3 g eines wasserarmen Proteins) werden mit 20 ml Aceton 30 min bei Raumtemperatur maceriert. Nach dem Abfiltrieren des Acetons wird der Rückstand 2 mal mit je 20 ml Aceton in der Hitze digeriert. Das entfettete Material läßt man an der Luft trocknen und erhitzt es zum Entfernen der Phosphatide anschließend 3 mal 15 min mit je 20 ml Chloroform am Rückflußkühler auf dem Wasserbad. Das Protein wird wieder an der Luft getrocknet, zur Beseitigung des Glykogens 5 mal je 20 min mit siedendem Wasser auf dem Wasserbad ausgezogen und noch heiß filtriert. Die Gesamtmenge des auf die beschriebene Art von seinen Begleitstoffen befreiten Proteins wird in einem Kölbchen mit 10 ml n Natronlauge bis zum vollständigen Auflösen am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt. Dieser Vorgang ist bei den hochwertigen Proteinen in maximal 30 min beendet. Elastinhaltige Gewebe lösen sich viel langsamer auf und werden durch Filtration beseitigt. Das Filtrat wird quantitativ in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt und mit Wasser aufgefüllt. *Zur Durchführung der Tryptophanbestimmung* wird 1 ml der Stammlösung mit 1,5 ml Wasser und 0,5 ml Glyoxylsäure-Kupfersulfat-Reagens

versetzt, das aus einer Mischung von 2 Teilen einer 0,1%igen wäßrigen Glyoxylsäurelösung und 3 Teilen 0,01 m $CuSO_4$-Lösung besteht. Man kühlt in Eiswasser und gibt unter weiterem Kühlen 5 ml Schwefelsäure (D 1,84) zu. Das zunächst noch farblose Reaktionsgemisch wird dann in ein siedendes Wasserbad gestellt, wo es nach 20 min seine maximale blauviolette Farbe erreicht, die nach dem Abkühlen in 1 cm-Küvetten bei 570 nm gemessen wird. Als Bezugslösung dient die gleiche Menge Stammlösung mit der gleichen Menge Schwefelsäure, jedoch unter Verwendung von Wasser an Stelle des Reagenses. Die Eichkurve wird mit einer 0,004%igen Tryptophanlösung unter Einhalten der oben beschriebenen Arbeitsvorschrift aufgestellt. Als Bezugslösung dient Tryptophanlösung gleicher Stärke. Unter Benutzung der Eichkurve mit dem ctg-Wert 238 und nach Kenntnis des Stickstoffgehaltes des Ausgangsmaterials ergibt sich der Tryptophan-Peptid-Wert bei Verwendung von 1 ml Stammlösung nach folgendem Ansatz: Gemessene Extinktion · 238/% N · 6,25 · Einwaage = T.P.-Wert.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **109**, 302—306 (1959). Univ. Münster i. W. JOHANNA SEPP

Die Bestimmung von Lysin in Proteinhydrolysaten unter Verwendung der Lysindecarboxylase aus Salmonella Hadar beschreiben Y. KOTT und N. LICHTENSTEIN[1]. Glykokoll, L-Alanin, L-Serin, DL-Valin, L-Leucin, DL-Isoleucin, L-Cystein, L-Cystin, L-Threonin, L-Methionin, L-Glutaminsäure, L-Asparaginsäure, L-Thyrosin, L-Phenylalanin, L-Tryptophan, L-Histidin, L-Prolin, L-Oxyprolin, L-Arginin, DL-Citrullin und DL-Ornithin werden nicht decarboxyliert. — *Ausführung. 1. Herstellung des Bakterienextraktes.* Man inkubiert Salmonella Hadar Stamm 128 3mal 24 Std bei 25° C in 5 ml eines Mediums mit 1% Trypticase Soja-Bouillon, 0,5% Kochsalz, 0,25% Dinatriumhydrogenphosphat, 0,25% Natriumdihydrogenphosphat, 0,3% Bovril und 1% L-Lysin-hydrochlorid (bei dessen Fehlen enthält der zellfreie Extrakt außer der Lysin- auch Arginin-Decarboxylase). Der p_H-Wert soll 6,2—6,5 betragen. Die Kulturen werden mit einer Paraffinschicht verschlossen. Nach der 3. Inkubationsperiode überführt man sie in 100 ml Medium und inkubiert nochmal 24 Std bei 25° C. Man zentrifugiert, wäscht 2mal nach und suspendiert die Zellen in 15 ml Wasser. Die Suspensionen werden 60 min in einem Homogenisator geschüttelt, die Zellreste durch Zentrifugieren bei 18000 g (15 min) abgetrennt und die überstehenden Extrakte bei 3—5° C aufbewahrt. — *2. Herstellung der Proteinhydrolysate.* Man erhitzt 1 g Protein 35 Std unter Rückfluß auf einem Ölbad von 120—125° C mit 50 ml 6 n Salzsäure. Dann dampft man im Vakuum bei 50° C zur Trockene ein, setzt Wasser zu, dampft wieder ein und wiederholt diese Manipulation 3mal. Den Rückstand nimmt man in wenig 0,1 m Citratpuffer vom p_H 5,0 auf, stellt den p_H-Wert mit Natronlauge auf 5 ein und verdünnt diese Lösung auf 25—100 ml mit 0,1 m Citratpuffer. — *3. Die Bestimmung des Lysingehaltes* wird in einer Warburg-Apparatur vorgenommen. Das Gefäß wird mit 2 ml Hydrolysat oder 1 ml Hydrolysat und 1 ml 0,1 m Citratpuffer beschickt, anschließend mit 0,5 ml des zellfreien Bakterienextraktes. Die Versuchstemperatur soll 37° C betragen. Die Hauptmenge CO_2 wird nach 45 min frei.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 401—403 (1960). Hebrew Univ., Jerusalem (Israel). URSULA BAUMANN

Eine Methode zur Bestimmung des Gesamtproteins und des γ-Globulins in der Rückenmarksflüssigkeit bei Nervenerkrankungen beschreiben N. M. PAPAPOULOS, W. C. HESS, D. O'DOHERTY und J. E. MCLANE[1]. — *Arbeitsweise. Zur Bestimmung des Gesamtproteins* verdünnt man 0,4 ml Rückenmarksflüssigkeit mit 1,25%iger Sodalösung auf 2 ml, setzt 2 ml 0,05%ige Kupfersulfatlösung ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) sowie 5 ml 12,5%ige Sodalösung zu, schüttelt um und hält die Mischung

30 min auf 37° C. Dann gibt man 1 ml Phenol-Reagens[2] (1:4 verdünnt) zu, läßt 15 min bei Zimmertemperatur stehen und mißt die Extinktion bei 540 nm. Die Werte werden aus einer Eichkurve entnommen. — *Zur Bestimmung des γ-Globulins* pipettiert man 2 ml Rückenmarksflüssigkeit in ein 15 ml-Zentrifugenglas, setzt das gleiche Volumen Zinksulfatreagens (siehe unten) zu, schüttelt um und stellt das Glas verschlossen über Nacht (~ 15 Std) in den Kühlschrank. Dann zentrifugiert man 10 min, gießt die überstehende Lösung ab, löst den Niederschlag in 2 ml 1,25%iger Sodalösung und arbeitet weiter, wie oben beschrieben. — *Zinksulfatreagens.* Man löst 3,60 g Barbital und 1,50 g Natriumbarbital in warmem Wasser, setzt 1,75 g Zinksulfat ($ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$) zu und füllt mit Wasser auf 1 l auf.

[1] Clin. Chemistry **5**, 569—574 (1959). Georgetown Univ., Washington, D.C. (USA). — [2] Folin, O., u. V. Ciocalteau: J. biol. Chemistry **73**, 627 (1927).

Ursula Baumann

Bei der Messung der UV-Spektren von Serumproteinen stellen R. D. Strickland, P. A. Mack, T. R. Podleski und W. A. Childs[1] so starke Unterschiede im *Tryptophan-* und *Tyrosin*-Gehalt der einzelnen Fraktionen sowie Abweichungen bei den entsprechenden Fraktionen verschiedener Sera fest, daß es fraglich erscheint, ob die Methode zur quantitativen Bestimmung von Proteinen geeignet ist. Es wird festgestellt, daß die Albuminfraktion bei Frauen mehr Tryptophan und Tyrosin enthält, als bei Männern. — *Arbeitsweise.* Die Seren werden elektrophoretisch getrennt (1%ige Agar-Gele in Veronal-Puffer p_H 8,6, Ionenstärke 0,1, bei 2,5 Volt/cm, 24 Std) und die einzelnen Fraktionen mit Trichloressigsäure gefällt[2]. Die Niederschläge werden zur Entfernung des Puffers 2mal mit 5%iger Trichloressigsäure gewaschen, dann in 10 ml carbonatfreier 0,1 n Natronlauge gelöst und die UV-Spektren bei 225 und 340 nm aufgenommen. Die Lösung der Albuminfraktion muß 5fach verdünnt werden. Man mißt in 1 cm-Quarz-Küvetten gegen 0,1 n Natronlauge. Mit aliquoten Teilen wird eine Mikro-Kjeldahl-Bestimmung auf Stickstoff durchgeführt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 199—202 (1960). Veteran Admin. Hosp., Albuquerque, N. M. — [2] Strickland, R. D., P. A. Mack, F. T. Gurule, T. R. Podleski, O. Salome u. W. A. Childs: Analyt. Chemistry **31**, 1410 (1959); vgl. diese Z. **175**, 229 (1960).

Ursula Baumann

Eine Auftrennung von Phosphopeptiden aus enzymatischen Caseinhydrolysaten haben J. Schormüller, K. Lehmann und H.-D. Belitz[1] vorgenommen. Zunächst wird eine Unterteilung in eine hoch- und eine niedermolekulare Fraktion dadurch erreicht, daß der nach Homogenisieren des *Käses* und nach Fällung mit Trichloressigsäure erhaltene Extrakt einer Dialyse unterworfen wird. Die Phosphopeptide werden aus diesen Fraktionen durch Bleifällung abgetrennt und die Bleisalze mittels Dowex 50 X 8 in die freien Phosphopeptide übergeführt. Die einzelnen Peptide werden 24 Std bei 120° C mit dem gleichen Volumen an konz. Salzsäure hydrolysiert und die Aminosäuren an Dowex 50 aufgetrennt. Phosphor wird nach C. H. Fiske und Y. Subbarow[2] in der Modifikation von W. W. Umbreit, R. G. Burris und J. F. Stauffer[3] ermittelt. Die Kettenlänge wird aus dem Quotienten der Extinktionen aus der Farbreaktion mit Ninhydrin vor und nach der Hydrolyse errechnet.

[1] Z. Lebensmitt.-Unters. u. -Forsch. **111**, 180—190 (1960). Inst. Lebensmittelchemie, Lebensmitteltechnol., Techn. Univ. Berlin. — [2] J. biol. Chemistry **66**, 375 (1925); vgl. diese Z. **85**, 110 (1931). — [3] Manometric Techniques and Tissue Metabolism. 6. Aufl. S. 190. Minneapolis Burgess Publ. Co. 1951.

L. Acker